



Universidade Federal de Campina Grande
Centro de Ciências e Tecnologia
Doutorado em Engenharia de Processos

Tese de Doutorado

**PREPARAÇÃO E MODIFICAÇÃO DE MEMBRANAS
TUBULARES DE POLIETILENO DE ULTRA ALTO PESO
MOLECULAR (PEUAPM) SINTERIZADAS**

TÂNIA LÚCIA LEAL

Campina Grande – PB
Fevereiro - 2007

**PREPARAÇÃO E MODIFICAÇÃO DE MEMBRANAS TUBULARES DE
POLIETILENO DE ULTRA ALTO PESO MOLECULAR (PEUAPM)
SINTERIZADAS**

TÂNIA LÚCIA LEAL

Tese de Doutorado submetida à Coordenação do Curso de Doutorado em Engenharia de Processos da Universidade Federal de Campina Grande – Campus I, como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Processos.

Área de concentração: Materiais não metálicos

Profa. Dra. Laura Hecker de Carvalho
Orientadora

Prof. Dr. Hélio Lucena de Lira
Orientador

Campina Grande, PB
Fevereiro - 2007

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

L435p Leal, Tânia Lúcia
2007 Preparação e modificação de membranas tubulares de polietileno de
ultra alto peso molecular (PEUAPM) sinterizadas/ Tânia Lúcia Leal. —
Campina Grande, 2007.
87 fl.: il.

Referências.

Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Universidade
Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

Orientadores: Laura Hecker de Carvalho e Hélio Lucena de Lira.

1— Membranas Poliméricas 2— PEUAPM - Sinterização 3—
modificação de superfície

CDU

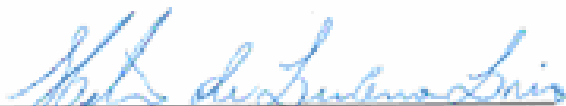
678.742.2

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE TÂNIA LÚCIA LEAL, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE, EM 22 DE FEVEREIRO DE 2007.

BANCA EXAMINADORA:



Profª. Dra. Laura Hecker de Carvalho
Orientadora/DEMa/UFCG



Prof. Dr. Hélio de Lucena Lira
Orientador/DEMa/UFCG



Prof. Dr. Clodomiro Alves Júnior
UFRN



Profª. Dra. Rosângela Balaban Garcia
UFRN



Prof. Dra. Edcleide Maria Araújo
DEMa/UFCG



Prof. Dr. Tomás Jefferson Alves de Melo
DEMa/UFCG

*Nós nos tornamos mais fortes na medida em que sentimos Deus perto de nós e
na medida em que O procuramos em tudo e em todas as circunstâncias da
nossa vida.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, obrigada por permitir que mais esta etapa se cumprisse em minha vida e perceber que é na fraqueza que a força de Deus manifesta todo o SEU poder. Pois quando sou fraco, então é que sou forte (2Cor 12, 7-10);

Aos meus pais, Geraldo e Maria; como é grande meu amor por vocês;

A Cláudio, Antonio, Saulo, Eduardo, Gerana, Andréa, Jeane, Gitana, Georla, Rosa, Elma, Deusdedith, Naum, Altemilson, pelo incentivo e apoio incondicional em todas as horas;

A Matheus, Pedro Victor, Ellen Maria, Rafael, Vitória, Cecília, Guilherme, Gabriel, por estarem sempre presentes na minha vida;

“Há pessoas que nos falam e nem as escutamos, há pessoas que nos ferem e nem cicatrizes deixam. Mas há pessoas que simplesmente aparecem em nossas vidas e que marcam para sempre.....” Cecília Meirelles;

A profa. Laura, agradeço pela valiosa e competente orientação, pela atenção, pelos preciosos ensinamentos e incentivos que motivaram meu crescimento científico, profissional e pessoal. Agradeço de coração toda amizade, atenção e carinho que sempre me dedicou;

Ao prof. Hélio, fonte de paciência e dedicação, agradeço pela amizade, por todos os ensinamentos, pelo convívio enriquecedor. Um exemplo de simplicidade e inteligência;

A coordenação do Doutorado em Engenharia de Processos na pessoa da coordenadora Odélsia Leonor de Alsina e à secretária Fátima e a Dona Rita pela atenção;

A secretária do Departamento de Engenharia de Materiais, Violeta, pelo carinho e amizade com que sempre me atendeu;

A todos os professores do Departamento de Engenharia de Materiais, em especial a Tomás, Suédina e Marcelo Rabello;

A todos os amigos dos laboratórios: Marcos (in memorium), Fernandes, Valmária, Ananias;

Ao laboratório de referência em dessalinização (LabDes) na pessoa do professor Kepler;

A Raquel Ataíde, primeira amiga que fiz em Natal, por me fazer sentir em casa, sem ela teria sido bem mais difícil;

Agradeço ao prof. Clodomiro pela atenção e disponibilização do LabPlasma, agradeço ainda a Thércio e a Michelle pela dedicação e realização da modificação das membranas por plasma;

A Divanira, Mabelly, Renate, Tatianny, Fernando, Júnior, Rafael, Aldo, Normanda, Veruscka, Cleidimário, Roberto, Rosinaldo, Jozilene, Joselito, Lizzandra, Kaline, Renata, Itamara, pelos momentos de descontração, solidariedade e agradável convívio;

Com carinho especial a Ilza, pela força, incentivo. Exemplo de determinação e solidariedade. Obrigado por ter compartilhado bons e maus momentos. Sou feliz por ter você como amiga.

Ao CNPq/CT-HIDRO pelo apoio financeiro;

Enfim a todos aqueles que torceram por essa conquista e que de alguma forma contribuíram para o sucesso desse trabalho.

RESUMO

Membranas obtidas por sinterização de partículas de PEUAPM foram desenvolvidas visando sua aplicação no tratamento de efluentes. As membranas foram sinterizadas em diferentes tempos e temperaturas e o seu desempenho na remoção de partículas presentes em efluentes aquosos foi investigado. Utilizou-se o planejamento experimental fatorial e análise de superfície de resposta para avaliar os efeitos do tempo e temperatura de sinterização no desempenho das membranas. Este estudo foi conduzido com as amostras que apresentaram menor tamanho de partículas, isto é, passantes em peneira de malha 200. Os resultados evidenciam que quanto maiores os tempos e temperaturas de sinterização, menores os fluxos do permeado através das membranas e que os efeitos da temperatura foram mais acentuados do que os do tempo de sinterização. A compactação das membranas após a sinterização provocou reduções no fluxo e na porosidade, enquanto o tamanho médio dos poros permaneceu inalterado. Dois procedimentos foram utilizados para modificar a superfície interna das membranas: a) deposição de um filme de PEAD e b) modificação por plasma de metano. Estas modificações foram realizadas nas membranas manufaturadas com pó de PEUAPM como recebidos do fabricante e com os passantes em peneira de malha 200. Ambas as modificações de superfície levaram a reduções no tamanho de poros na superfície das membranas. O tratamento por plasma minimizou o fenômeno de “fouling”, enquanto que maior eficiência na remoção de partículas sólidas em suspensão na água foi obtida com membranas recobertas internamente com filme de PEAD. Melhor desempenho global foi obtido para as membranas manufaturadas com PEUAPM de código 3041 passante em peneira de malha 200, superficialmente modificadas ou não. Este estudo indica que o PEUAPM pode ser usado na produção de membranas de microfiltração de baixo custo para remoção de partículas sólidas presentes em efluentes aquosos.

Palavras-chave: membranas, PEUAPM, sinterização, modificação de superfície.

ABSTRACT

Membranes obtained by sintering of UHMWPE powders were manufactured aiming at their use in effluent treatment. The membranes were sintered at different times and temperatures and their performance in aqueous effluent particle removal were investigated. An factorial experimental planning and response surface analysis was employed to evaluate the effects of sintering time and temperature in the performance of the membranes. This study was conducted on samples having the smallest particles size, i.e., with powders that passed through a 200 mesh sieve. Higher sintering times and temperatures led to smaller permeate flow through membranes and temperature effects were more significant than those of time. Membranes compaction after sintering leads to lower permeate flows and porosities, although the average pore sizes do not change. Two routes were used to modify the internal surface of the membranes: a) HDPE film deposition and b) methane plasma modification. These modifications were made with membranes prepared with UHMWPE powder as received from supplier and passed through a 200 mesh sieve. Both treatments caused reductions on the membranes superficial pore sizes. Plasma treatment minimized the “fouling” phenomenon, while the best efficiency in solid particle removal from water dispersions was found for the membrane internally coated with a HDPE film. Best overall performances were displayed by the membranes prepared with UHMWPE grade 3041 sieved though a 200 mesh sieve. The results indicate that the UHMWPE can be used to prepare low cost micro-filtration membranes to remove solid particles present in aqueous effluents.

Keywords: Membrane, UHMWPE, sintering, surface modification

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS	i
LISTA DE FIGURAS	ii
LISTA DE TABELAS	v
1. CAPÍTULO I	1
Introdução	1
1.1 Objetivo geral	3
1.2 Objetivos específicos	3
CAPÍTULO II	4
Revisão bibliográfica	4
2.1 Membranas poliméricas	4
2.1.1 Processos de separação por membranas	5
2.1.2 Características das membranas poliméricas	6
2.1.3 Parâmetros utilizados na análise do desempenho e eficiência do processo de separação aplicado ao tratamento de efluentes líquidos	10
2.1.4 Processos de obtenção de membranas porosas	11
2.1.5 Materiais para obtenção de membranas poliméricas	13
2.1.5.1 Obtenção da membrana de polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM)	16
2.1.5.2 Sinterização	17
2.2 Planejamento de experimentos – Uma ferramenta para modelagem empírica do processo de formação de membranas	22
2.3 Membranas compostas	25
2.4 Modificação superficial por plasma	26
2.4.1 Tecnologia de plasma aplicada em membranas poliméricas	27
2.4.2 Interação plasma-superfície	28
2.4.3 A deposição dos átomos sobre um substrato	29
CAPÍTULO III	34
Materiais e Métodos	34
3.1 Material	34
3.2 Métodos	34
3.2.1 Seleção Granulométrica	34
3.2.1.1 Redução do tamanho de partícula do PEUAPM através do uso da moagem criogênica em moinho de alta energia	36

3.2.2 Obtenção das membranas.....	36
3.2.3 Avaliação do desempenho das membranas.....	38
3.2.4 Efeito do tempo e temperatura de sinterização no desempenho das membranas de PEUAPM.....	39
3.2.5 Efeito da compactação na sinterização das membranas de PEUAPM.....	40
3.2.6 Modificações na superfície interna das membranas.....	42
3.2.6.1 Deposição de filmes sobre superfície de membrana polimérica.....	42
3.2.6.2 Tratamento por plasma.....	43
CAPÍTULO IV	45
Resultados e Discussão.....	45
4.1 Seleção granulométrica.....	45
4.1.1 Redução do tamanho de partícula do PEUAPM através do uso da moagem criogênica em moinho de alta energia.....	46
4.2 Efeito do tempo e temperatura de sinterização na obtenção de membranas de PEUAPM.....	49
4.3 Efeito da compactação na sinterização das membranas de PEUAPM.....	56
4.4 Modificações na superfície interna das membranas.....	63
4.4.1 Deposição de filmes sobre superfície de membrana polimérica.....	64
4.4.2 Tratamento por plasma.....	72
CAPÍTULO V	79
Conclusões.....	79
CAPÍTULO VI	81
Sugestões para pesquisas futuras.....	81
CAPÍTULO VII	82
Referências bibliográficas.....	82

LISTAS DE ABREVIATURAS

DQO - Demanda Química de Oxigênio

ESCA - Eletronic Spectroscopy of Chemical Analyse

KDa - kilo Dalton

mbar - Milibar

MVS - Materiais Voláteis em Suspensão

PEAD -Polietileno de alta densidade

PES - polietersulfona

PEUAPM - Polietileno de ultra alto peso molecular

PSM - Processo de separação por membranas

PTFE - Politetrafluoretileno

PVDF- poli(fluoreto de vinilideno),

UF - Ultrafiltração

XPS - X-ray Photon Spectroscopy

3041/200 – amostra 3041 passante em peneira de malha 200

Resíduo/200 – amostra resíduo passante em peneira de malha 200

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Comparação entre a filtração convencional (“dead - end”) e filtração tangencial (“cross - flow filtration”).....	8
Figura 2.2	Representações esquemáticas da estrutura do PEUAPM.....	17
Figura 2.3	Esquema dos estágios do processo de sinterização.....	20
Figura 2.4	Esquema de modificação de superfície porosa (a) com gás não polimerizável ou (b) com gás polimerizável.....	27
Figura 2.5	Mecanismo de deposição dos filmes de aC:H.....	29
Figura 2.6	Mecanismo de formação de filmes finos sobre um substrato.....	31
Figura 3.1	Desenho esquemático do molde utilizado para a fabricação das membranas de PEUAPM, cujas dimensões são: 110.86mm de altura; 46.70mm diâmetro externo e 9.88mm diâmetro interno....	37
Figura 3.2	Dimensões da membrana de PEUAPM.....	37
Figura 3.3	Sistema utilizado nos testes de tratamento de água, em escala de laboratório.....	38
Figura 3.4	Sistema pneumático de pressão desenvolvido para compactação das membranas.....	41
Figura 3.5	Figura esquemática do reator de plasma.....	43
Figura 4.1	Classificação granulométrica do pó de PEUAPM.....	45
Figura 4.2	Imagem do tamanho da partícula da amostra 3041(passante em peneira de malha #200) nos tempos de moagem de: (a) 0, (b) 2 e (c) 15 minutos.....	47
Figura 4.3	Distribuição granulométrica após moagem.....	48
Figura 4.4	Valores observados versus valores previstos para o modelo linear do fluxo das membranas de PEUAPM, obtidas com amostras: (a) 3041/200 e (b) resíduo/200).....	52
Figura 4.5	Superfície de resposta da membrana de PEUAPM obtida com amostra 3041/200.....	53
Figura 4.6	Superfície de resposta da membrana de PEUAPM obtida com amostra resíduo/200.....	53
Figura 4.7	Diâmetro médio de poros em função do volume de intrusão acumulado na membrana obtida com amostra 3041/200 sinterizada na temperatura 160°C por 90 minutos.....	57
Figura 4.8	Diâmetro médio de poros em função do volume de intrusão acumulado na membrana obtida com amostra 3041/200 sinterizada na temperatura 200°C por 170 minutos.....	55
Figura 4.9	MEV da superfície interna da membrana de PEUAPM obtida com amostra 3041/200: (a) não compactada e (b) compactada (pressão de 6 kgf/cm ²).....	56

Figura 4.10	Medidas de fluxo através das membranas de PEUAPM obtidas das amostras 3041/200: (a) não compactada e (b) compactada.	57
Figura 4.11	Medidas de fluxo através das membranas de PEUAPM obtidas das amostras resíduo/200: (a) não compactada e (b) compactada.....	58
Figura 4.12	Distribuição granulométrica das partículas contidas na água bruta.....	59
Figura 4.13	Comportamento do fluxo em relação ao tempo de permeado através da membrana: (a) com amostra não compactada e (b) com amostra compactada.....	60
Figura 4.14	Comportamento do rendimento em relação ao tempo de permeado através da membrana obtida com amostra 3041/200.	61
Figura 4.15	Diâmetro médio de poros em função do volume de intrusão acumulado na membrana obtida da amostra: (a) não compactada, (b) compactada.....	62
Figura 4.16	Superfície interna da membrana obtida das amostras: (a) 3041 sem peneiramento e com deposição de filme de PEAD; (b) 3041 sem peneiramento e sem deposição interna da membrana; (c) amostra 3041/200 e com deposição de PEAD; (d) amostra 3041/200 e sem deposição de PEAD.....	65
Figura 4.17	Análise da superfície fraturada da membrana, obtida da amostra 3041/200: (a) região transversal e (b) região interna.....	65
Figura 4.18	Distribuição granulométrica das partículas contidas no efluente sintético.....	66
Figura 4.19	Variação no fluxo do permeado do efluente sintético através das membranas sem e com recobrimento do filme de PEAD para as diferentes amostras: (a) 3041/200; (b) 3041 sem peneiramento.....	67
Figura 4.20	Variação no fluxo do permeado do efluente sintético através das membranas sem e com recobrimento do filme de PEAD para as diferentes amostras: (c) 3040 sem peneiramento; (d) 6540 sem peneiramento.....	68
Figura 4.21	Variação no fluxo do permeado do efluente sintético através das membranas sem e com recobrimento do filme de PEAD para as diferentes amostras: (e) resíduo/200; (f) resíduo sem peneiramento.....	68
Figura 4.22	Rendimento em porcentagem das membranas: (a) 3041/200, (b) 3041 sem peneiramento, no processo de separação de partículas presentes em efluentes.....	70
Figura 4.23	Rendimento em porcentagem das membranas: (c) 3040 sem peneiramento, (d) 6540 sem peneiramento, no processo de separação de partículas presentes em efluentes.....	70

Figura 4.24	Rendimento em porcentagem das membranas: (e) resíduo/200, (f) resíduo sem peneiramento; no processo de separação de partículas presentes em efluentes.....	71
Figura 4.25	Superfície interna das membranas obtidas com amostras: (a) 3041 sem tratamento por plasma; (b) 3041 com tratamento por plasma; (c) 3041/200 sem tratamento por plasma; (d) 3041/200 com tratamento por plasma.....	73
Figura 4.26	Análise da região interna da membrana, obtida da amostra 3041/200: (a) sem modificação por plasma e (b) com modificação por plasma.....	74
Figura 4.27	Variação no fluxo do permeado do efluente sintético através das membranas sem e com modificação por plasma de metano para as diferentes amostras: (a) 3041/200; (b) 3041 sem peneiramento.....	75
Figura 4.28	Variação no fluxo do permeado do efluente sintético através das membranas sem e com modificação por plasma de metano para as diferentes amostras: (c) 3040; (d) 6540.....	75
Figura 4.29	Variação no fluxo do permeado do efluente sintético através das membranas sem e com modificação por plasma de metano para as diferentes amostras: (e) resíduo /200; (f) resíduo sem peneiramento.....	76
Figura 4.30	Rendimento em porcentagem das membranas modificadas e não modificadas por plasma: (a) 3041/200, (b) 3041 sem peneiramento, no processo de separação de partículas presentes em efluentes.....	77
Figura 4.31	Rendimento em porcentagem das membranas modificadas e não modificadas por plasma: (c) 3040 sem peneiramento, (d) 6540 sem peneiramento, no processo de separação de partículas presentes em efluentes.....	77
Figura 4.32	Rendimento em porcentagem das membranas modificadas e não modificadas por plasma: (e) resíduo/200, (f) resíduo sem peneiramento, no processo de separação de partículas presentes em efluentes.....	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Técnicas para melhorar o fluxo do permeado.....	10
Tabela 2.2	Processos de obtenção e características das membranas porosas.....	13
Tabela 2.3	Análise de Variância (ANOVA).....	24
Tabela 3.1	Especificações dos PEUAPMs utilizados.....	34
Tabela 3.2	Níveis das variáveis do planejamento fatorial completo 2^2	40
Tabela 3.3	Matriz de planejamento experimental fatorial $2^2 + 3$ (ponto central).....	40
Tabela 4.1	Diâmetro médio das partículas de PEUAPM.....	46
Tabela 4.2	Diâmetro médio das partículas de PEUAPM.....	48
Tabela 4.3	Matriz de planejamento com a resposta: fluxo de água permeada através das membranas.....	49
Tabela 4.4	Equação codificada do fluxo.....	50
Tabela 4.5	Análise da variância (ANOVA) para o ajuste do modelo linear para o fluxo da membrana obtida com amostra 3041...	50
Tabela 4.6	Análise da variância (ANOVA) para o ajuste do modelo linear para o fluxo da membrana obtida com a amostra resíduo.....	51
Tabela 4.7	Diâmetro médio dos poros e porosidade das membranas avaliadas.....	55
Tabela 4.8	Efeito da compactação das membranas nas medidas de fluxo de água destilada através das membranas.....	57
Tabela 4.9	Análise granulométrica das partículas em suspensão na água de Boqueirão, fornecida pelo granulômetro por difração a laser.....	59
Tabela 4.10	Diâmetro médio dos poros e porosidade das membranas avaliadas, fornecidos pelo porosímetro de mercúrio.....	63
Tabela 4.11	Análise granulométrica das partículas em suspensão no efluente sintético.....	66
Tabela 4.12	Efeito do recobrimento das membranas na medida de fluxo de água destilada através das membranas de PEUAPM sinterizadas a 180°C por 130 minutos.....	67
Tabela 4.13	Turbidez do efluente sintético após passagem através das membranas de PEUAPM	69
Tabela 4.14	Efeito da modificação por plasma na medida de fluxo de água destilada através das membranas de PEUAPM	

	sinterizadas a 180°C por 130 minutos.....	74
Tabela 4.15	Turbidez do efluente sintético após passagem através das membranas de PEUAPM modificadas por plasma.....	76

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Diante das perspectivas de escassez de água potável no terceiro milênio, cresce a preocupação da sociedade com a destinação final dos efluentes aquosos poluentes que são lançados no corpo hídrico receptor. Esses efluentes produzem efeitos negativos no corpo receptor como: formação de bancos de lodo, diminuição de oxigênio, produção de maus odores, efeitos nocivos à vida aquática pela toxidez de substância ou ausência de oxigênio, produção de espumas, cor, turbidez, etc.

Para remover os poluentes e melhorar a qualidade dos efluentes finais para lançamento em corpos receptores ou para sua reutilização no processo, são necessários vários métodos de tratamento, tais como: gradeamento, sedimentação, adsorção, demulsificação, desnitrificação entre outros (Von Sperling, 1996).

Cada um desses processos apresenta limitações, seja de ordem energética, como no caso de tratamento térmico e mecânico, seja de ordem química, pois tratamento como demulsificação química necessita de uma posterior remoção de aditivos.

Um processo de tratamento que tem despertado atenção devido à sua eficiência energética, facilidade de operação e vasta aplicabilidade, é o que utiliza membranas de separação.

Membranas são barreiras à passagem de microorganismos e partículas (Hwang, 2002) e apresentam características essenciais para filtração, tais como inércia química, estabilidade biológica, resistência, permeabilidade, seletividade, etc. Todas essas características levam ao crescente interesse no estudo e desenvolvimento desta tecnologia (Lonsdale 1982, Mulder, 1991). As membranas são produzidas a partir de duas classes distintas de materiais: a) orgânicos representados pelos polímeros, b) os inorgânicos, como metais e cerâmicos.

A busca de novos materiais e técnicas para produção de membranas é fonte de interesse de vários grupos de pesquisas acadêmicas e industriais, e são

crecentes os estudos que têm sido realizados sobre o uso de membranas de naturezas diversas para as mais variadas aplicações e condições de operação. Neste sentido é importante verificar a viabilidade da utilização do polietileno de ultra alto peso molecular na preparação de membranas.

O polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) tem sido objeto de um elevado número de trabalhos de pesquisas nas últimas décadas. As resinas de PEUAPM, devido às suas excelentes propriedades mecânicas e inércia química encontram aplicações em vários campos. As principais áreas de uso deste polímero são:

- mineração: revestimentos, misturadores, raspadores, mancais e tubos;
- indústria química: tubos, bombas, válvulas, gaxetas, misturadores, revestimentos de tanques metálicos e de concreto;
- indústria alimentícia e bebidas: guias para linhas de embalagem, transportadores, roletes, bicos de enchimento, bombas e cepos de corte;
- papel e celulose: tampas de caixa de sucção, réguas e perfis;
- outras aplicações: galvanoplastia, transportadores industriais, artigos esportivos, ortopédicos e cirúrgicos;

O PEUAPM é considerado um material inovador e bastante promissor, para a confecção de membranas e se destaca por uma ótima relação custo/benefício (Polialden, 1998).

Dentre as diversas técnicas de preparação de membranas microporosas como inversão de fases, estiramento, gravação e sinterização, esta última oferece ótima relação material/técnica, uma vez que não envolve outras etapas de preparo, tais como: precipitação, coprecipitação, evaporação, gelificação, vitrificação, etc. (Read, 1995).

A técnica de sinterização não é empregada usualmente para plásticos, devido a dificuldades associadas ao controle do tamanho dos poros e homogeneidade durante a sinterização destes materiais. Porém, as características do PEUAPM tornam o uso desta técnica viável com este material.

Uma vez obtidas as membranas por sinterização, as mesmas podem ser modificadas na superfície e uma nova membrana é obtida. O interesse por técnicas de modificação de superfícies é evidenciado pelo grande número de

pesquisas realizadas nas últimas décadas. Estas técnicas permitem controlar e/ou modificar características superficiais de materiais, tornando-os mais eficientes e/ou adequados a várias aplicações (Kahyet et al, 2002). Neste contexto, investigou-se neste trabalho, os efeitos de uma modificação superficial das membranas de PEUAPM por filme de PEAD e por plasma, no desempenho das membranas de PEUAPM.

1.1- Objetivo geral

O principal objetivo deste trabalho é desenvolver membranas tubulares de polietileno de ultra alto peso molecular pelo processo de sinterização, modificar sua superfície e avaliar o seu desempenho na separação de partículas presentes em efluentes aquosos.

1.2 - Objetivos específicos

Considerando a importância das variáveis de processo e do tamanho de grãos no processo de sinterização e para cumprir o principal objetivo proposto, os efeitos das ações abaixo discriminadas foram analisados:

1. seleção granulométrica das amostras de PEUAPM e redução do tamanho de partícula do PEUAPM pelo uso da moagem criogênica em moinho de alta energia;
2. uso do planejamento experimental fatorial e análise de superfície de resposta para otimização do processo referente ao efeito do tempo e temperatura de sinterização, no desempenho das membranas;
3. compactação e seu efeito no fluxo e seletividade através das membranas;
4. modificação superficial interna da membrana através da deposição de um filme de polietileno de alta densidade, e seu efeito no fluxo e seletividade das membranas;
5. modificação superficial interna da membrana, através de tratamento por plasma, e seu efeito no fluxo e seletividade das membranas tratadas.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Membranas poliméricas

Membranas poliméricas podem ser consideradas como uma barreira permeável ou semipermeável separando duas fases e restringindo total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas (solutos) presentes em solução. Após a passagem pela membrana, o líquido é chamado de permeado e o material retido de rejeito (Schneider e Tsutiya, 2001).

Desde os anos 50, quando foram desenvolvidas membranas de acetato de celulose para a osmose reversa, descobriu-se o potencial das membranas poliméricas no tratamento de águas. Algumas destas aplicações incluem dessalinização, abrandamento, remoção de matéria orgânica natural (MON), remoção de pesticidas, micro poluentes orgânicos metálicos e remoção de nitratos. Desde então, muitos processos têm sido propostos não somente para a dessalinização, mas também nos campos da ultra e microfiltração. Muitas companhias de abastecimento de água da Holanda, Inglaterra, Estados Unidos da América, Austrália, Países das Nações Árabes, Japão, etc., estão construindo várias instalações de filtração por membranas para a produção de água potável (Ribeiro, 2002).

Segundo Gross et al (1999), o uso de membranas para tratamento de efluentes tem como benefício econômico, a redução no consumo de água limpa, sais, corantes e energia, como também redução do volume de efluentes a ser tratado. Ainda segundo Gross, as membranas com características de separação com melhor resistência térmica e química e o custo crescente da água se combinam para ativar o interesse nesta tecnologia.

As membranas poliméricas são preparadas a partir de materiais poliméricos sintéticos como as poliamidas, polissulfonas, poli(acrilo nitrila), poli(fluoreto de vinilideno) e poli(éter sulfona). Tais polímeros proporcionam

melhoras significativas nas resistências mecânica, química e térmica das membranas (Juliano, 2004).

2.1.1 Processos de separação por membranas

Os processos de separação por membranas envolvem a utilização de membranas sintéticas porosas ou semipermeáveis para separar da água, partículas sólidas de pequenos diâmetros, moléculas e até mesmo compostos iônicos dissolvidos (Strathmann, 1990).

Em quase todos os trabalhos sobre membranas, tenta-se definir as diferentes tecnologias de membranas utilizáveis em tratamento de água, em função do tamanho dos poros das membranas e do diâmetro médio das partículas que ocorrem nas águas e efluentes. Por exemplo, a microfiltração é utilizada para tamanhos de poros entre 0,1 e 10 μ m, a ultrafiltração para tamanhos entre 0,001 e 0,2 μ m e a nanofiltração, para tamanhos entre 0,0004 e 0,001 μ m (Jacangelo, 1995).

Os processos de membranas mais apropriados para obter uma água de qualidade desejável dependem dos compostos a serem eliminados da água bruta. O emprego de filtração por membranas é dividido em quatro categorias: Microfiltração (MF), Ultrafiltração (UF), Nanofiltração (NF) e Osmose Inversa (OI). Os dois primeiros processos são principalmente aconselhados para separação sólido/líquido e eliminação de partículas. A UF detém partículas minerais e orgânicas e partículas biológicas como bactérias e vírus. A NF e a OI, por outro lado, podem reter partículas do tamanho de um íon. A NF é normalmente usada para abrandamentos e, em parte, para desmineralizar água salobra ou pouco salina e a OI para dessalinizar a água do mar ou águas salobras (Ribeiro, 2002).

Ciardelli et al (2000) fizeram uma análise técnica e econômica da aplicação dos processos de separação por membranas para a purificação de efluentes gerados pela indústria têxtil, objetivando o reuso da água. Investigaram o tratamento de efluentes em uma planta piloto, reproduzindo em pequena escala um sistema de separação baseado na ultrafiltração e osmose inversa. Concluíram que o permeado produzido poderia ser reutilizado em todas as etapas de produção, inclusive no tingimento de cores claras.

De acordo com Campos (2000), diversos fatores contribuíram para o avanço científico e tecnológico dos processos de separação por membranas (PSM), ocorridos nos últimos 30 anos. Dentre estes podemos citar o menor consumo de energia em comparação com os processos de separação tradicionais, a flexibilidade operacional devido ao fato dos PSM serem mais compactos e a obtenção de produtos finais com melhor qualidade.

Segundo Strathmann (2001), as propriedades que determinam o desempenho ou a eficiência de uma membrana são alta seletividade e fluxo permeado; boa estabilidade mecânica, térmica e química sob as condições de operação; baixa tendência a incrustações e boa compatibilidade com o ambiente de operação.

2.1.2 Características das membranas poliméricas

Algumas características das membranas são importantes para se verificar se estas são convenientes para uma determinada aplicação de separação, são elas:

Porosidade

A porosidade é uma relação entre o volume dos poros e o volume da membrana. Esta pode ser relativa apenas à parte superficial da membrana (pele filtrante) ou ainda ser relativa a toda a membrana. Quanto maior a porosidade, menor será a resistência ao fluxo de solvente através da membrana. Uma maior porosidade superficial pode estar relacionada com um maior número de poros ou com um aumento em seus diâmetros médios (Schulz, 2005).

Espessura

Tanto as membranas densas como as porosas podem ser isotrópicas ou anisotrópicas, ou seja, podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura. As membranas anisotrópicas se caracterizam por uma região superior muito fina ($\approx 1\mu\text{m}$) mais fechada (com

poros ou não) chamada de “pele”, suportada em uma estrutura porosa que fornece resistência mecânica sem, entretanto, influenciar na separação ou no fluxo do permeado, e representa de 90-99% da espessura da membrana (Bhave, 1991). Quando ambas as regiões são constituídas por um único material, a membrana é do tipo anisotrópica integral. Caso materiais diferentes sejam empregados no preparo de cada região a membrana será do tipo anisotrópica composta (Habert, 1997).

Diâmetros de poros

A forma, tamanho e distribuição dos poros são parâmetros fundamentais na avaliação e caracterização das membranas porosas. O mecanismo de separação partículas/água é por exclusão de tamanho das partículas em suspensão na água. Desta forma, a aplicabilidade da membrana é função do diâmetro médio de poros da membrana (Bhave, 1991, apud Maia, 2006).

O tamanho de poros é variado de modo que a determinação do tamanho médio destes poros é obtida a partir de uma curva de distribuição de tamanho de poros. A inclinação da curva de distribuição do tamanho dos poros está relacionada com a seletividade da membrana, ou seja, quanto mais íngreme a curva mais estreita será a distribuição de tamanho dos poros e, conseqüentemente, mais seletiva será a membrana.

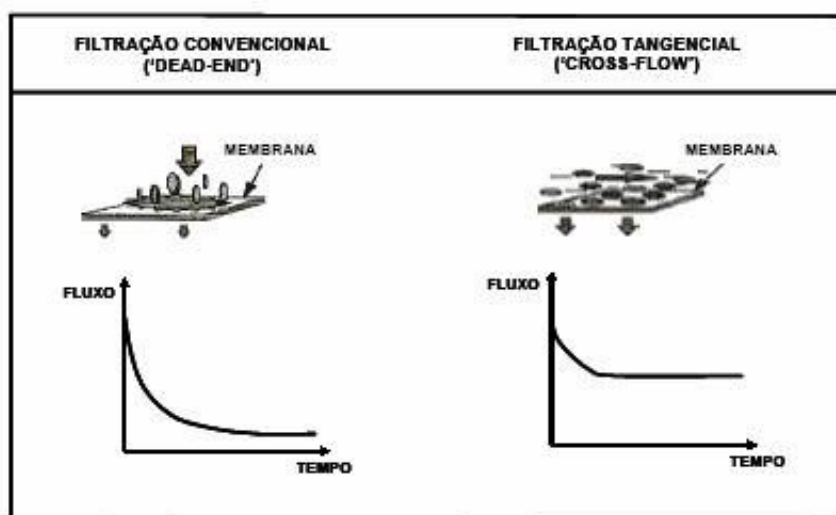
Permeabilidade

A permeabilidade permite quantificar o material que atravessa a membrana e depende das condições de operação e das características da solução a ser filtrada. Por exemplo, o aumento da temperatura eleva o fluxo permeado devido à redução da viscosidade da solução, além de promover o aumento da difusão através da membrana. Entretanto, o aumento de temperatura deve respeitar os limites de estabilidade da membrana e do produto. Geralmente para membranas poliméricas são utilizadas temperaturas variando de 30°C a 60°C (Schulz, 2005).

Uma das principais características dos processos de separação por membranas é que eles podem ser operados em fluxo cruzado ou tangencial

("cross-flow filtration"), além da operação clássica do tipo "dead-end filtration". Neste último, uma solução ou suspensão é pressionada contra a membrana. O permeado passa pela membrana e o soluto ou os materiais em suspensão são retidos, acumulando-se próximo à superfície da membrana. Da mesma maneira que na filtração clássica, ocorre a formação de uma torta, uma vez que a polarização aumenta. Na filtração tangencial, a solução escoia paralelamente à superfície da membrana enquanto o permeado é transportado transversalmente à mesma (Schulz, 2005).

Na Figura 2.1 é apresentado esquematicamente os dois modos de operação citados, como também as curvas típicas de fluxo permeado em função do tempo.



Fonte: Habert, 1997

Figura 2.1- Comparação entre a filtração convencional ("dead - end") e filtração tangencial ("cross - flow filtration").

O fenômeno de polarização de concentração se estabelece rapidamente, provocando uma queda inicial acentuada de fluxo permeado. Porém, na maioria dos casos, o que se observa é um decréscimo contínuo de fluxo com o tempo de operação, indicando que outros fenômenos, além da inevitável polarização da concentração, estão presentes. Dentre estes fenômenos, destacam-se:

- adsorção de moléculas de soluto na superfície da membrana e/ou no interior de seus poros. As interações físico-químicas entre o soluto e a membrana tornam pouco importantes os efeitos da transferência de

massa associados à retrodifusão ou ao arraste promovido pela hidrodinâmica do escoamento;

- entupimento dos poros por moléculas ou partículas em suspensão. Trata-se da ação mecânica de bloqueio de poros, que pode ocorrer tanto na superfície da membrana como no seu interior, dependendo da morfologia da membrana;
- depósito de material em suspensão sobre a superfície da membrana com formação de uma espécie de torta. No caso de soluções de macromoléculas, pode-se atingir uma concentração próxima à superfície da membrana suficientemente elevada, de modo a ocorrer gelificação do soluto nesta região. Solutos de baixa massa molar como sais, por exemplo, podem atingir o limite de solubilidade e precipitar na superfície da membrana.

A estes fenômenos, geralmente irreversíveis, dá-se o nome de “fouling”. Alguns autores incluem a polarização de concentração no conceito de “fouling”. Embora de difícil tradução para o português, “fouling” pode ser entendido como o conjunto de fenômenos capaz de provocar uma queda no fluxo de permeado, quando se trabalha com uma solução ou suspensão. A extensão deste fenômeno depende da natureza da solução problema, do tipo de membrana, mas, principalmente das condições de operação do sistema (Habert, 1997).

Quando se processa uma solução utilizando PSM, independente da operação ser “dead-end” ou tangencial, haverá um aumento da concentração do soluto na interface membrana/solução, uma vez que supostamente a membrana é seletiva ao soluto.

Várias técnicas podem ser empregadas para minimizar o efeito de declínio de fluxo durante a operação com membranas. A Tabela 2.1 ilustra algumas dessas técnicas para melhorar o fluxo do permeado.

Tabela 2.1 Técnicas para melhorar o fluxo do permeado.

Métodos indiretos	Métodos diretos
<ul style="list-style-type: none"> • Pré-tratamento (química/filtração); • Tratamento de superfície de membrana; • Seleção de condições ótimas de operação; • Seleção do modo apropriado de operação. 	<ul style="list-style-type: none"> • Limpeza hidráulica ou química periódica; • Pulso inverso de permeado ou gás (retrolavagem); • Uso de promotores de turbulência; • Uso de partículas abrasivas; • Membranas rotatórias vibratórias; • Lâmina rotatória na superfície de membrana; • Uso de ultra-som.

Fonte: Zaidi et al. 1992.

2.1.3 Parâmetros utilizados na análise do desempenho e eficiência do processo de separação aplicado ao tratamento de efluentes líquidos.

O desempenho e a eficiência do processo de microfiltração podem ser avaliados a partir dos seguintes parâmetros:

a) Fluxo permeado: O fluxo permeado é definido como a quantidade de permeado que atravessa a membrana por unidade de tempo em uma determinada área. O fluxo normalmente é expresso em l/hm^2 ou $\text{m}^3/\text{dia.m}^2$ (Petrus, 1997).

b) Redução de cor (%): Medidas de cor podem ser associadas a partículas moleculares ou coloidais presentes no efluente que conferem a este certa coloração. Os cálculos percentuais são feitos através de valores de cor (absorbância) obtidos com a amostra antes e após a microfiltração.

c) Coeficiente de retenção (R): É uma medida quantitativa da capacidade da membrana em reter as moléculas sob determinadas condições de operação. É expresso em percentagem. O coeficiente de retenção ou rendimento pode ser representado da seguinte maneira:

$$R = \frac{Ca - Cp}{Ca} = 1 - \frac{Cp}{Ca} \quad (2.1)$$

onde Ca é a concentração de soluto na alimentação e Cp é a concentração de soluto no permeado.

2.1.4 Processos de obtenção de membranas porosas

O principal objetivo de produzir membranas com estrutura microporosa, simétricas ou não, é obter uma barreira seletiva capaz de promover a separação com base na dimensão dos poros, ou seja, o tamanho dos poros e sua distribuição irão determinar quais moléculas ou partículas serão retidas pela membrana e quais poderão passar através dos poros. A metodologia a ser utilizada para transformar um dado material em um meio poroso, com espessura relativamente pequena, depende da natureza do material e das características finais desejadas.

No caso de membranas microporosas isotrópicas, quatro são os tipos de técnicas normalmente empregadas: sinterização, estiramento, gravação e inversão de fase (Habert, 1997).

Sinterização: A sinterização consiste numa fusão incipiente de um pó com granulometria controlada. A porosidade final da membrana vai depender do material, da granulometria do pó, da temperatura e do tempo de residência nesta temperatura e da pressão aplicada no molde. Esta técnica pode ser aplicada em materiais poliméricos, cerâmicos ou metálicos.

Estiramento: Outra técnica para preparar membranas microporosas é o estiramento de filmes homogêneos de polímeros semicristalinos. Normalmente são empregados filmes extrudados de PE ou PTFE e o estiramento é efetuado

perpendicularmente à direção de extrusão. Este procedimento provoca pequenas fissuras no filme polimérico o que dá origem a poros relativamente uniformes com diâmetro de 1 a 10 μ m.

Gravação: Membranas microporosas, com poros perfeitamente cilíndricos e de diâmetro uniforme, podem ser obtidas através da técnica conhecida com gravação ou “track – etching”. Esta técnica consiste em se submeter um filme polimérico denso a um bombardeamento de partículas nucleares carregadas, provenientes de um reator nuclear e posterior tratamento com solução cáustica.

Inversão de fase: Neste processo um polímero é dissolvido em um solvente adequado e a solução espalhada formando um filme de espessura uniforme, entre 20 a 200 μ m. O filme é exposto a uma atmosfera controlada de vapores de um não solvente para o polímero. O não solvente é absorvido pela solução e se difunde ao longo da espessura do mesmo, promovendo uma separação de fases no sistema polimérico. A fase rica em polímeros dará origem à estrutura da membrana e a fase pobre dará origem aos poros (Habert, 1997).

A maioria das membranas poliméricas disponíveis comercialmente é fabricada pela técnica de inversão de fases. O processo de inversão de fases caracteriza-se pela desestabilização de uma solução polimérica obtida através da indução do estado de supersaturação na mesma, promovida por alterações em sua natureza química, composição, temperatura ou pressão (Habert, 1997).

Existem várias técnicas para se induzir instabilidade a uma solução polimérica, podendo levar a sua precipitação, tais como: precipitação térmica, precipitação por evaporação de solvente, precipitação pela presença de vapores de não-solvente, precipitação por imersão.

Uma síntese dos diferentes processos de obtenção e estão sumarizadas na tabela 2.2.

Tabela 2.2: Processos de obtenção e características das membranas porosas.

Material	Tamanho de poros	Processo de obtenção	Aplicação
Cerâmica, metal ou pó polimérico	0,1 – 20 μm	Compactação e sinterização do pó	Microfiltração
Filmes poliméricos homogêneos (PE, PTFE)	0,5 – 10 μm	Estiramento de filmes extrusados	Microfiltração
Filmes poliméricos homogêneos	0,02 – 10 μm	Gravação	Microfiltração
Solução polimérica	0,01 – 5 μm	Inversão de fases	Microfiltração, Ultrafiltração, Esterilização.

Fonte: Porter, 1990.

As membranas sinterizadas são as de preparo mais simples, já que o processo não envolve outras etapas, tais como: precipitação, gelificação, etc.. Esta técnica gera uma estrutura microporosa, de porosidade relativamente baixa, na escala de 10 a 40%, e uma estrutura irregular de poros com distribuição de tamanho muito largo (Porter, 1990).

O tamanho das partículas do pó é o principal parâmetro que determina os tamanhos dos poros da membrana final, obtida com esta técnica. As membranas sinterizadas são usadas para a filtração de soluções e de suspensões coloidais, além de poderem ser usadas para a separação de isótopos radioativos, especialmente urânio (Porter, 1990).

2.1.5 Materiais para obtenção de membranas poliméricas

A escolha do polímero e a sua concentração na solução polimérica são de fundamental importância na obtenção de uma membrana com características adequadas a uma aplicação específica.

As membranas poliméricas são preparadas a partir de materiais poliméricos sintéticos como as poliamidas, polissulfonas, poli(acrilo nitrila), poli(fluoreto de vinilideno), poli(eter sulfona), etc...

O PVDF é um polímero hidrofóbico, atóxico e de alta resistência térmica e química (Tomaszenska, 1996). Possui excelente estabilidade frente aos agentes quimicamente agressivos, normalmente utilizados nas soluções de limpeza e sanitização de membranas (Petrus, 1997). Este polímero pode ser utilizado em temperaturas elevadas sem perda de sua estabilidade dimensional devido à presença de regiões cristalinas na sua estrutura. A solubilidade do PVDF é restrita, sendo mais empregados para sua dissolução, solventes orgânicos fortemente polares, como o dimetilformamida (DMF) e dimetilacetamida (DMA) (Stengard, 1988).

Vial e Doussou (2002) realizaram teste piloto na água do mar mediterrâneo para verificar o índice de densidade do depósito sedimentar. Utilizaram membranas de PVDF poli(fluoreto de vinilideno) de fibra oca com tamanho de poros igual a $0,1\mu\text{m}$ e estrutura microporosa isotrópica. Verificaram que o índice de densidade do depósito sedimentar apresentou valor entre 6 a não mensurável, enquanto que este índice na água microfiltrada permaneceu abaixo de 2.

O PES (poliétersulfona) é um dos polímeros mais utilizados no preparo de membranas para ultrafiltração, apresentando altas resistências térmica, mecânica e química (Hamza, et al 1997). É um polímero essencialmente amorfo, apresentando geralmente, 95% ou mais de regiões não cristalinas. Por ser amorfo, o PES pode sofrer ruptura por tensão provocada por alguns solventes orgânicos como cetonas e ésteres.

Fratila et al (2001) investigaram o efeito da morfologia da superfície de membranas de ultrafiltração no fluxo de permeado. Foram avaliadas duas membranas de UF, ambas de poliétersulfona (PES) com área de $0,1\text{m}^2$, mas com diferentes cut-off*, 150.000 Da e 50.000 Da. O efluente processado foi o de uma indústria petroquímica, coletado após o tratamento biológico. A UF com modo de operação “dead-end” foi utilizada como pré-tratamento à osmose inversa. Os experimentos foram realizados com pressão de 0,2 bar. Quando era alcançado 20% de declínio de fluxo permeado, era realizada a retrolavagem com água desmineralizada

*Cut-off de uma membrana é definido como sendo o valor do peso molecular para o qual a membrana apresenta um coeficiente de rejeição de 95%. Assim uma membrana de corte 15.000 é aquela capaz de rejeitar 95% das moléculas presentes em uma solução de um soluto de peso molecular 15.000Daltons.

em pressão maior que a de operação, (1,4 bar por 30 segundos). Uma comparação entre os fluxos nas condições citadas demonstrou que a membrana de 50 KDa, tem um tempo de operação muito mais longo que a de 150 KDa, ou seja o fluxo difere significativamente. A necessidade de realizar a retrolavagem (queda de 20% no fluxo de permeado) foi bem menos freqüente para a membrana de 50 KDa. A análise da superfície das membranas por microscopia mostrou que a membrana com menor tamanho de poros evita que partículas do efluente penetrem em sua estrutura, ficando mais na superfície. No caso da membrana com maior “cut-off” (maior tamanho de poros) estas mesmas partículas penetram na sua estrutura, provocando um entupimento mais rápido.

Abreu et al. (2003) utilizaram membranas como separadores em processos secundários de um bioreator, para estudar a viabilidade destas serem utilizadas no tratamento do resíduo aquoso da indústria de gelatina. O processo de separação foi realizado através de membranas poliméricas porosas de ultrafiltração (acetato de celulose e polisulfona) e microfiltração (éster de celulose). Pressões de operação de $\pm 0,5$ bar e 1 bar, respectivamente, foram utilizadas. Os parâmetros utilizados para acompanhar a eficiência do processo foram: demanda química de oxigênio (DQO), sulfetos, material graxo, materiais voláteis em suspensão (MVS) e turbidez. A membrana de éster de celulose foi a que apresentou melhor eficiência média nestes parâmetros, com reduções da ordem de 92% para DQO, 95% para MVS, 93% para materiais graxos, 46% para sulfetos e 95% para turbidez. De modo geral, os melhores resultados apresentados pela membrana de microfiltração puderam ser associados à menor polarização apresentada naquela membrana.

Ribeiro et al. (2002) utilizaram membranas, obtidas pela técnica de inversão de fases para a remoção da cor e turbidez, de um efluente da indústria têxtil. O efluente foi biologicamente tratado. Membranas com concentração variando entre 13 e 18% de polisulfona e 0 e 5% de sal (cloreto de potássio) foram preparadas. Os melhores resultados foram obtidos com as membranas M1 (polisulfona 13% e 0% de sal), M2 (polisulfona 13% e 5% de sal) e M3 (polisulfona 18% e 5% de sal). Para obter um alto grau de pureza dos parâmetros analisados (cor e turbidez) e alto fluxo de permeado, os autores sintetizaram outras três membranas (MA, MB e MC) com um teor de sal fixo a 5% e teores de

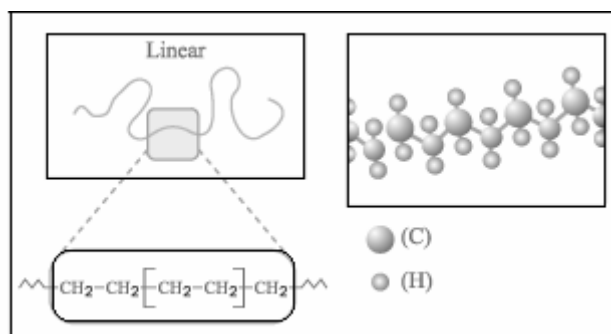
polissulfona intermediário aos das membranas M2 e M3. As concentrações de polissulfona para preparação dessas membranas foram: MA = 14,7%, MB = 16,4% E MC = 15,5%. Os dados obtidos mostraram que a membrana MB apresentou melhores resultados, reduzindo em 99,6% a cor e 100% a turbidez.

2.1.5.1 Obtenção da membrana de polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM)

O polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) é um polímero termoplástico, comercializado na forma de pó, que como a maioria dos polímeros de engenharia, apresenta um processamento bastante difícil. É utilizado geralmente, na produção de peças semi-acabadas como: chapas, tarugos, tubos, barras e uma variedade de perfis, a partir dos quais são usinados para produzir produtos como: juntas para implantes, fibras para colete à prova de bala, engrenagens, etc. (Rubin, 1990).

Devido a sua massa molar extremamente alta e às extensas áreas amorfas, apresentam excepcional resistência ao impacto à baixa temperatura, alta resistência à abrasão, baixo coeficiente de fricção, alta resistência à fadiga, propriedade de auto-lubrificação e de atenuação de barulho e energia (isolante térmico e acústico). Por ser quimicamente inerte e não tóxico, o uso deste polímero é liberado para aplicações em processos alimentícios. Além disto, este polímero é biocompatível e suas características mecânicas permitem seu uso em próteses e implantes (Kurtz et al 2003). Sua elevada massa molar faz com que a viscosidade do fundido deste polímero seja elevada, fato este que prejudica o escoamento ou a mudança de forma necessária durante o processamento (Pradhan et al, 2004). A solubilização do PEUAPM em um solvente, mesmo sob altas temperaturas, não é total, pois o polímero incha e assume um estado de gel (Islabão, 2005). Assim como a maioria dos polímeros sintéticos, é sujeito a reações de degradação induzidas por radiação ultravioleta e oxigênio (Coutinho, 2003). O material degradado mostra alterações no aspecto visual, aumento de densidade, e redução da resistência à abrasão, da resistência ao impacto e das propriedades de tração (Polialden, 1998).

A estrutura do polietileno de ultra alto peso molecular é mostrada na Figura 2.2. Consiste de uma cadeia linear regular, equivalente a do polietileno alta densidade. No entanto, a massa molar do PEUAPM é superior a 3×10^6 g/mol (Domininghaus, 1993).



Fonte: Coutinho, 2003.

Figura 2.2 – Representações esquemáticas da estrutura do PEUAPM.

A massa molar extremamente elevada do PEUAPM faz com que esse polímero apresente uma viscosidade no estado fundido tão alta que seu índice de fluidez, medido a 190°C com uma carga de 21,6 kg, se aproxima de zero. Assim, não é possível processá-lo por métodos convencionais de injeção, sopro ou extrusão (Salles, 2001). Comportamento semelhante é apresentado pelo PTFE, o que faz com que, para estes polímeros, os processos utilizados para sua conformação sejam a extrusão RAM ou a moldagem por compressão, seguida de sinterização (Mantuano, 1994).

O elevado desempenho mecânico do PEUAPM é atribuído ao comprimento das suas cadeias, sendo 10 a 20 vezes mais longo que o das cadeias do PEAD (Othmer, 1980).

2.1.5.2 Sinterização

A sinterização é uma técnica utilizada na produção de peças a partir de pós.

A sinterização é um processo termodinâmico de não-equilíbrio, no qual um sistema de partículas (agregado de pó ou compactado) vem adquirir uma estrutura sólida coerente, através da redução da área superficial específica,

resultando na formação de contornos de grãos e crescimento de pescoços de união interpartículas, levando normalmente o sistema à densificação e contração volumétrica. A formação dos contornos de grãos e o crescimento dos pescoços interpartículas ocorrem por mecanismos de transporte de matéria, normalmente processos difusionais atômico ativados termicamente, preenchendo a região de contato interpartículas (poros) até cessar o processo (Gomes, 1993).

As interações entre os fatores geométricos e termodinâmicos são simultâneas e conseqüentes durante todo o processo de sinterização, porém com um grau de complexidade que não permitiu ainda a elaboração de uma teoria definitiva e consciente do fenômeno, apesar de seu conhecimento tecnológico datar de tempos remotos da civilização.

O ano de 1829 representou um marco na história da metalurgia do pó, pois data desse período a produção de peças de platina maleável, material que até então não podia ser processado por fundição normal, em razão do seu alto ponto de fusão (cerca de 1775°C).

No início do século XX foram desenvolvidos processos para obtenção de peças de tungstênio e de molibdênio por sinterização, mas a produção só se expandiu após a Segunda Guerra Mundial, para atender à demanda da indústria automobilística.

Hoje são inúmeras as aplicações industriais de peças produzidas por sinterização. Esta tecnologia comparada à metalurgia convencional tornou-se competitiva tanto por razões tecnológicas quanto por razões econômicas.

A técnica de sinterização geralmente não é empregada para obtenção de membranas poliméricas, pois é difícil obter uma fusão parcial e controlar o tamanho dos poros nestes materiais. As características do PEUAPM, entretanto, favorecem a obtenção de membranas por meio desta técnica.

No processamento de polímeros, a fusão pelo processo de sinterização é praticada nas áreas em que o polímero esteja na forma de pó. Além disso, é um dos únicos processos em que se pode utilizar polímeros com altíssima massa molar, o que impossibilita a utilização de outros métodos de processamento comuns.

Os mecanismos de sinterização podem ser classificados da seguinte maneira (Shi, 1999):

- sinterização em estado sólido: compreende essencialmente o mecanismo de transporte atômico que elimina a alta energia superficial associada ao pó (German, 1994);
- sinterização com fase líquida: presença de uma fase líquida minoritária fundida no processo. A constituição dos materiais envolvidos na sinterização está no estado sólido (80% no estado sólido e 20% no estado líquido, isto durante o tratamento térmico);
- sinterização vítrea ou viscosa: é o mecanismo que rege a sinterização de compostos amorfos, por exemplo, o vidro. Na sinterização vítrea ocorre um fluxo viscoso.

A Figura 2.3 ilustra de forma esquemática, os estágios que são estabelecidos na sinterização no estado sólido, embora não exista, na prática, uma distinção clara entre esses estágios.

Estágio inicial (1): pode ser descrito por um conjunto de esferas, representando partículas, e que é definido como parte do processo que começa com a formação dos contatos, seguida pela formação e crescimento do pescoço até o ponto em que estes começam a se interferir mutuamente.

Estágio intermediário (2): há o desenvolvimento do pescoço e a porosidade decresce substancialmente.

Estágio final (3): os poros tendem a se tornar esféricos e são eliminados vagarosamente. Em muitos casos, a microestrutura exhibe poros isolados no interior do grão sinterizado, resultando em um decréscimo da taxa de densificação. A formação de poros isolados e esféricos indica o estágio final de sinterização.

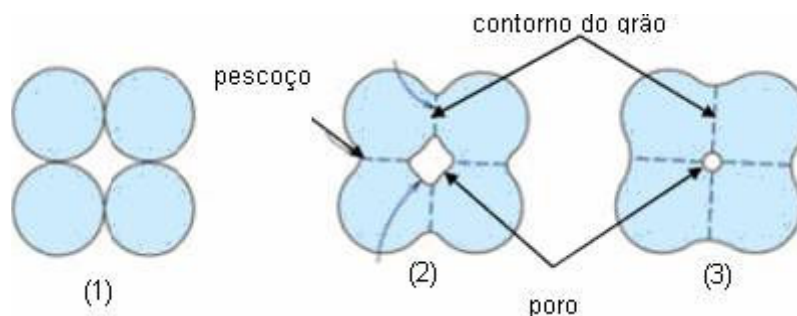


Figura 2.3 - Esquema dos estágios do processo de sinterização.

Durante o processo de sinterização, o crescimento do pescoço introduz mudanças importantes nas propriedades do sistema. O mecanismo envolvido no crescimento é um processo complexo e diretamente relacionado com a energia superficial. O movimento de um átomo para a região do pescoço é favorecido no aquecimento, pois há uma redução na energia superficial, devido ao decréscimo da área superficial total, caracterizando assim o início do processo de sinterização. O aumento do tamanho do grão durante a sinterização utiliza o movimento dos contornos de grão, que é inversamente proporcional ao seu tamanho médio (Vieira, 2002).

O tempo e a temperatura de sinterização influenciam o grau de coalescência e, portanto, as propriedades finais do material. As mudanças que ocorrem na estrutura do polímero com o processo de sinterização são de caráter irreversível (Kostromin, 1990).

Com a finalidade de preparar blendas de PEUAPM com polietileno linear de média densidade (PELMD) para rotomoldagem, Islabão (2005) avaliou o estado de sinterização das partículas de PEUAPM por microscopia ótica, observando o comportamento do PEUAPM quando submetido ao aquecimento e posterior resfriamento. As temperaturas de aquecimento para este estudo foram: 40, 100, 150, 160, 170, 190, 210, 230, 240, 256, 260 e 280°C, e para o resfriamento foram: 250, 210, 180, 150 e 60°C. Islabão verificou que as partículas de PEUAPM, ao serem aquecidas, apresentaram grande dificuldade de fundir, necessitando de elevadas temperaturas. Neste caso, usaram a temperatura máxima de aquecimento de 280°C, para que fosse possível verificar a fusão das partículas poliméricas. Os dados indicaram que, mesmo quando as partículas tinham fundido, estas não escoaram, permanecendo no mesmo local inicial, o

que foi atribuído à elevada massa molar e consequentemente alta viscosidade do fundido. Ficou evidente a dificuldade de escoamento deste polímero, e, consequentemente, seu difícil processamento. Quando resfriado, os aglomerados cristalinos permaneceram no mesmo local onde se encontravam as partículas sólidas.

A bibliografia sobre a produção de membranas poliméricas por sinterização, de forma geral, é escassa.

O mercado de filtros é muito fechado, pois os fabricantes temem que a sua tecnologia (via de regra desenvolvida internamente) seja publicada. A Braskem tem informações muito superficiais acerca do processo de fabricação de filtros, sabem que dependendo da aplicação final, um ou outro "grade" com determinada morfologia de partícula se comporta melhor (Roxo, 2006). Em se tratando do processamento para obtenção de membranas de PEUAPM não foram encontrados trabalhos relacionados. Foram encontrados poucos trabalhos voltados para a modificação da superfície da membrana plana de PEUAPM.

O grupo de pesquisa DEMa (Departamento de Engenharia de Materiais – UFCG) já realizou alguns estudos sobre o processamento e desempenho das membranas de PEUAPM, dos quais se destacam:

Carvalho et al (2006) investigaram os efeitos de processamento de membranas de PEUAPM na purificação de efluentes oleosos. Os efeitos investigados foram: distribuição do tamanho de partículas do pó de um "grade" de PEUAPM, passantes em malha 80, 100 e 200; temperatura de 200°C por 60 e 90 minutos; pressão de compactação após sinterização de 0 e 6 Kgf/cm². As membranas foram caracterizadas por medidas de fluxo e seletividade. Os resultados indicaram que a redução do tamanho de partículas associada ao aumento no tempo de sinterização e pressão de compactação levaram a melhor uniformidade de poros e, consequentemente, à redução do fluxo através das membranas e maior seletividade.

Souto et al (2002) verificaram a viabilidade da utilização da membrana tubular de PEUAPM obtidas a partir de PEUAPM com massas molares e distribuições granulométricas distintas, na separação água/óleo. As membranas foram sinterizadas em condições controladas de temperatura (180°C e 200°C) e em tempos de 30 e 45 minutos. As membranas produzidas foram caracterizadas

através da medida de fluxo, microscopia eletrônica de varredura e porosimetria de mercúrio. Melhor desempenho foi apresentado pela membrana de PEUAPM de menor massa molar e menor tamanho médio de grãos, o que foi atribuído à melhor acomodação de grãos e compactação deste sistema.

2.2 Planejamento de experimentos – Uma ferramenta para modelagem empírica do processo de formação de membranas

Alguns trabalhos encontrados na literatura tentam correlacionar, via observações experimentais e utilizando-se de planejamento de experimentos, as diversas condições de síntese com a morfologia e propriedades de transporte das membranas resultantes (Neves, 2002). A partir destas análises tenta-se obter regras empíricas que possibilitem prever os comportamentos dos parâmetros investigados durante a formação das membranas. Além de caracterizar a flutuação experimental envolvida, o emprego desta metodologia estatística pode permitir também a otimização do processo de formação de membranas e a obtenção dos fatores que mais influenciam o resultado. Entretanto, a validade do modelo empírico para apenas o domínio onde as variáveis foram estudadas pode limitar a utilização desta abordagem.

O planejamento experimental fatorial e análise de superfície de resposta têm como ponto de partida fixar o número de níveis para cada uma das variáveis de entrada, o que exige a realização de ensaios com todas as possíveis combinações. Segundo Barros Neto et al. (1995), para evitar a ocorrência de distorção estatística nos resultados, isto é, para impedir que erros atípicos sejam obrigatoriamente associados a determinadas combinações de níveis, os ensaios devem ser realizados em ordem totalmente aleatória. Uma maneira simples de fazer isso é sortear a ordem de realização dos experimentos.

Um outro fator importante que deve ser levado em consideração neste tipo de planejamento é a realização das repetições, que deve refletir a variabilidade do processo em toda a faixa de estudo, e não somente em certa combinação de níveis. A partir das repetições realizadas pode-se obter uma estimativa do erro experimental. Barros Neto et al. (1995) afirmam que duplicação tem que consistir numa repetição autêntica, isto é, na realização, pela segunda vez, de todas as

etapas do processo em estudo, desde a limpeza do recipiente antes de se iniciar o experimento até a separação e a análise do produto final.

Como um dos objetivos do planejamento experimental fatorial e posterior análise de superfície de resposta é executar o mínimo de ensaios e determinar se as variáveis de entrada exercem ou não influência significativa sobre a resposta, é necessário fazer um planejamento fatorial com dois níveis para cada fator. Costuma-se identificar os níveis como superior e inferior com os sinais (+) e (-), respectivamente. De acordo com Barros Neto et al. (1995) se n fatores estão contidos no estudo, o planejamento fatorial necessitará da realização de 2^n ensaios diferentes, cobrindo todas as combinações possíveis.

A listagem das combinações é chamada de matriz de planejamento e mostra de maneira organizada a quantidade mínima necessária de experimentos. A realização de três experimentos repetidos no ponto central (0) tem como finalidade permitir a obtenção de uma estimativa da variabilidade em função do erro experimental. Os experimentos são realizados em ordem aleatória para evitar que erros atípicos sejam relacionados às determinadas combinações.

Para facilitar a avaliação da qualidade do ajuste do modelo, todas as análises estatísticas são acopladas de maneira resumida em uma só tabela conhecida como tabela de análise de variância ou ANOVA (“Analysis of Variance”), que está representada na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Análise de Variância (ANOVA)

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Média da Soma dos Quadrados	Grau de Liberdade	Teste F
Regressão	SQ_R	MQ_R	L-1	MQ_R/MQ_r
Resíduos	SQ_r	MQ_r	N-L	-
Falta de ajuste	SQ_{faj}	MQ_{faj}	M-L	-
Erro puro	SQ_{ep}	MQ_{ep}	N-M	-
Total	SQ_T	-	N-1	-
Qualidade do ajuste	$Ra^2 = SQ_R/SQ_T$	-	-	-
Coeficiente de correlação	Ra	-	-	-
Correlação F tabelada	-	-	-	$F_{\text{confiança, L-1, N-L}}$

Fonte: Silva, 1998.

Onde:

 SQ_R = soma quadrática devido à regressão; SQ_r = soma quadrática residual (desvio); SQ_{faj} = soma quadrática devida à falta de ajuste; SQ_{ep} = soma quadrática devido ao erro puro; SQ_T = soma quadrática em torno da média; MQ_R = média quadrática devido à regressão; MQ_r = média quadrática residual; MQ_{faj} = média quadrática devido à falta de ajuste; MQ_{ep} = média quadrática devido ao erro puro;

L = número de termos do modelo completo;

M = número de níveis distintos;

N = número total de experimentos.

A análise destes dados por meio de técnicas estatísticas resultará em conclusões confiáveis (Werkema e Aguiar, 1996). Uma técnica estatística muito útil, que pode ser aplicada em muitas situações, é a análise de regressão. Um

outro fator importante para observar o modelo ajustado é o teste F, que testa se a equação de regressão é estatisticamente significativa. Comparando o valor de F calculado pela regressão dos dados experimentais com o valor tabelado para uma distribuição de referência $F_{\text{confiança}, L-1, N-L,}$ e através destes encontrando valores de F quatro vezes superior ao valor de F tabelado, o modelo é preditivo, quer dizer, os valores experimentais são bem representados pelo modelo proposto.

O valor da qualidade do ajuste (Ra^2) mostra que a variação total em torno da média é explicada pelo ajuste (regressão). O coeficiente de correlação ($(Ra^2)^{1/2}$) representa a comparação da variância dos pontos experimentais em relação ao modelo ajustado. Quanto mais próximo o valor estiver de 1, os valores previstos pelo modelo estão em concordância com os valores observados experimentalmente. No caso de concordância total, o valor de Ra será igual a 1 (Silva, 1998).

Para o estudo do efeito do tempo e temperatura de sinterização na obtenção de membranas selecionadas de PEUAPM foi utilizado o planejamento experimental fatorial cuja finalidade foi obter informações mais detalhadas sobre a influência das variáveis de entrada (tempo e temperatura) sobre a variável resposta (medida de fluxo), possibilitando uma completa combinação e variação simultânea entre eles.

2.3 Membranas compostas

As membranas compostas são normalmente, obtidas em duas etapas distintas, ou seja, a obtenção do suporte e deposição de uma camada ultrafina sobre uma das superfícies do suporte.

O material do qual é feito o suporte deve ser física e quimicamente estável nas condições previstas para sua utilização. Este requisito primordial nem sempre é fácil de ser atendido. Em algumas aplicações, o meio a ser filtrado é extremamente agressivo e as condições em que ocorre a filtração são incompatíveis com um grande número de materiais tradicionalmente utilizados. Isto torna difícil a escolha do material adequado para a confecção do filtro. Por outro lado, encontrado o material adequado, resta apenas desenvolver com ele

uma membrana com as características desejadas (Dias et al, 1995). As propriedades superficiais do suporte e suas interações com o material depositado são também de fundamental importância no processo (Kitao et al 1991).

Um dos processos de recobrimento dos suportes consiste no espalhamento de uma solução diluída sobre uma das superfícies da membrana. Nesse processo é fundamental o controle da espessura da camada, pois, as camadas mais espessas podem trincar ou cobrir totalmente os poros, inviabilizando a utilização do substrato recoberto (Vilar, 2004).

Para obter uma camada homogênea é importante que a solução molhe e recubra completamente o substrato com uma fluidez adequada e que o filme depositado se solidifique uniformemente, por isso o substrato deve estar limpo e sem contaminação. Este processo pode ser repetido tanto com a mesma solução, para aumentar a espessura do filme, quanto com outra solução, para obter uma composição diferente (Gu et al, 1998).

A formação de um filme sólido por métodos aditivos envolve uma fonte de material que pode ser o próprio material a ser depositado ou um precursor que será posteriormente convertido no material de interesse depositado. Neste trabalho, a técnica por evaporação de solvente foi utilizada para que um filme de PEAD (polietileno de alta densidade) fosse depositado sobre a superfície interna de membranas selecionadas, promovendo modificação de sua superfície interna. Esta é uma técnica simples onde uma solução polimérica contendo somente um polímero e um solvente é espalhada sobre um suporte. A fixação da matriz polimérica ocorre pela evaporação do solvente que favorece a viscosidade devido ao gradativo aumento da concentração do polímero (Mulder, 1991; Baker, 2004).

2.4 Modificação de superfície por plasma

O termo “plasma” é utilizado para descrever o estado de um gás, parcialmente ionizado, constituído de radicais excitados, íons ou fragmentos de moléculas de qualquer polaridade, elétrons, átomos, moléculas, nêutrons e fótons.

2.4.1 Tecnologia de plasma aplicada em membranas poliméricas

Vários polímeros têm sido utilizados com sucesso em diversas aplicações em diferentes setores, tais como: biomateriais, revestimentos protetores, compósitos, microeletrônica e membranas poliméricas. Em geral suas propriedades de superfícies são de grande importância para o sucesso de tais aplicações. Por esta razão, técnicas de modificação de superfícies que podem torná-las adequadas são tão importantes. A tecnologia de plasma tem sido explorada com sucesso como uma alternativa de modificação superficial (Vidaurre, 2001). O uso de plasmas frios para ativação dos polímeros foi sugerido em 1968 por Beauchamp e Buttrill (citado por Vilani, 2006). A intenção da modificação superficial da membrana é reduzir o tamanho de poros da membrana e, portanto melhorar o desempenho da mesma quanto a seu rendimento ou seletividade. As membranas para o processo de tratamento de água são as que apresentam substrato poroso.

Quando o substrato poroso é exposto ao plasma, os poros não são completamente fechados pela polimerização do material, mas sofrem apenas redução do tamanho dos poros. A Figura 2.4 esquematiza tal processo.

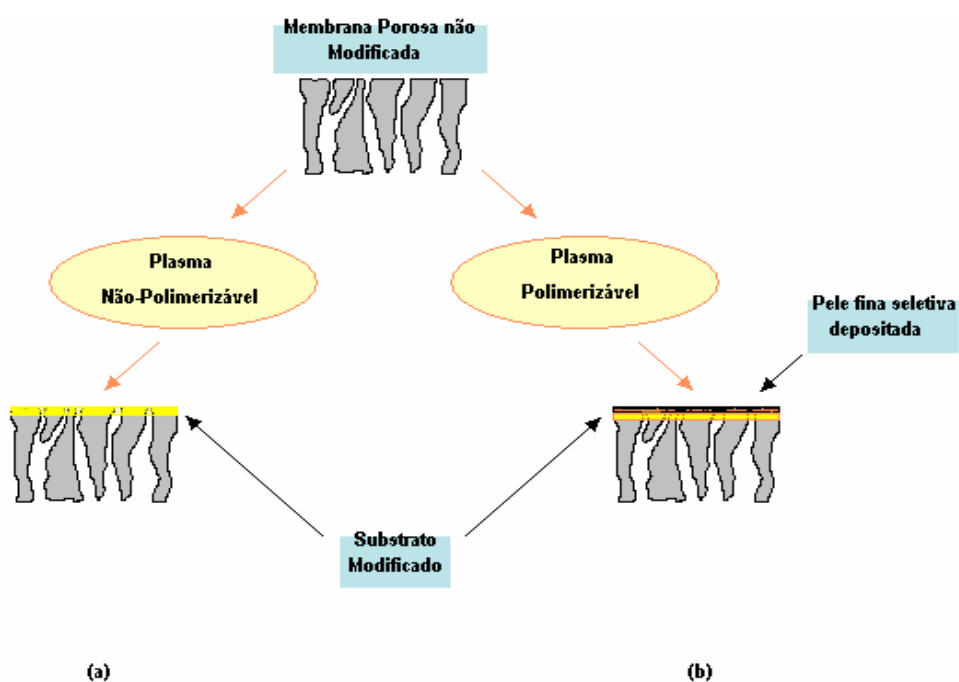


Figura 2.4 - Esquema de modificação de superfície porosa (a) com gás não polimerizável ou (b) com gás polimerizável.

2.4.2 Interação plasma-superfície

As modificações pelo tratamento por plasma ocorrem pelos processos consecutivos de excitação dos gases e desexcitação das espécies do mesmo. Modificações químicas pela interação entre as espécies reativas do plasma e da superfície tão bem como físicas pela deposição de energia de espécies rápidas alteram as propriedades do material exposto ao tratamento. Além disto, modificações podem ser induzidas pelo recobrimento da superfície com um filme fino (Cho e Yasuda, 1986).

A interação do plasma com a superfície de filmes poliméricos é conseqüência de diferentes processos, tais como: oxidação, degradação, ligação cruzada, mudança de estruturas que podem ocorrer na camada fina da superfície.

Para maior clareza, são definidas, a seguir, cada uma das reações que intervêm como resultado da interação entre um polímero e um plasma:

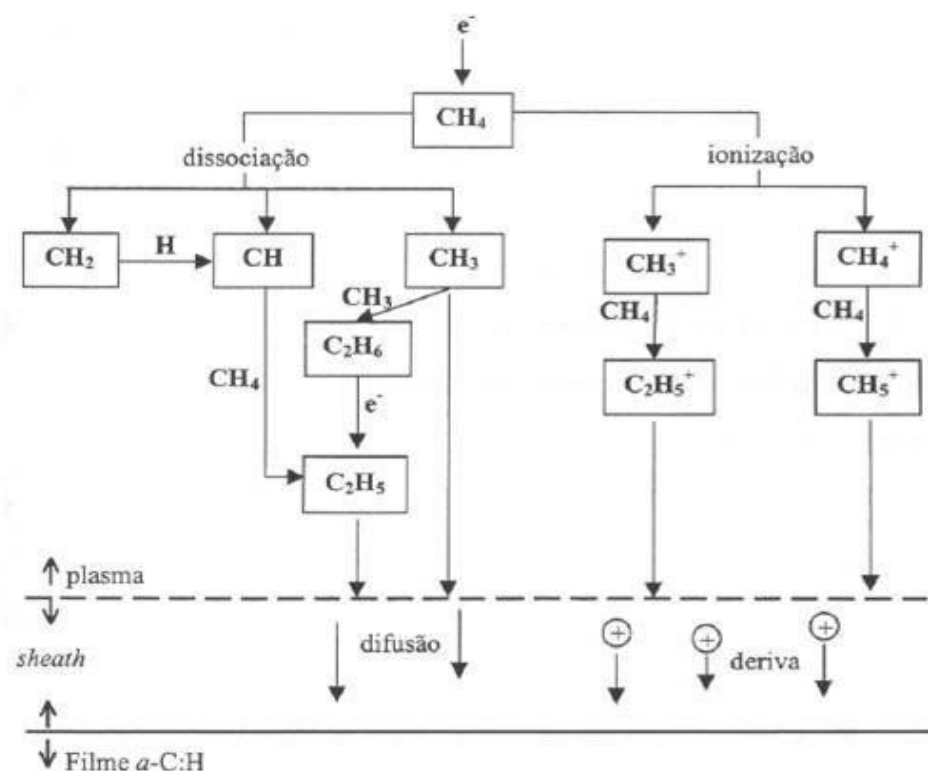
- Geração de radicais: A geração de radicais na superfície sólida, pode ser devido a: 1) reações de abstração de H, ou de outros elementos, das cadeias poliméricas e 2) Cisão destas cadeias.
- Implantação de átomos: são reações de recombinação entre radicais gerados na superfície do polímero e na atmosfera de plasma.
- Ablação: O processo de remoção ou ablação pode ocorrer pelo método químico de “etching” ou físico de “sputtering”. No 1º caso, espécies reativas do plasma interagem quimicamente com espécies da superfície, formando grupos voláteis que são ejetados do sólido; já no “sputtering”, espécies com alta energia cinética da descarga transferem energia para a superfície, rompendo ligações químicas e liberando espécies para a fase gasosa. Os produtos gasosos gerados tanto pelo “etching” quanto pelo “sputtering” podem ser reativados e incorporados como material depositado ou serem removidos como subprodutos gasosos. O “etching” é mais comumente observado em plasma contendo oxigênio, flúor e cloro, enquanto o “sputtering” ocorre em plasmas não reativos como, por exemplo, argônio. Ambos os processos são muitas vezes indesejáveis por danificarem a superfície do sólido. Entretanto,

existem casos onde eles são convenientes como em processos de limpeza de superfície, técnicas de deposição e análise de materiais (Yasuda, 1981).

- Deposição: reação de polimerização de moléculas orgânicas introduzidas no plasma com radicais gerados na superfície do substrato.

2.4.3 A deposição dos átomos sobre um substrato

Os hidrocarbonetos, tais como: metano, etano, butano, propano, acetileno, propileno e benzeno, ou a partir de uma mistura de gases, são largamente utilizados na geração de filmes de carbono amorfo hidrogenado, polimerizados por plasma (aC-H). Estes filmes apresentam propriedades físicas superiores relacionadas à microdureza, índice de refração ótica e impermeabilidade. Além disso, como a deposição contém apenas carbono e hidrogênio, eles não acarretam problemas do ponto de vista ambiental (Thiré, et al, 2004). A Figura 2.5 ilustra o mecanismo de deposição de filme de carbono amorfo hidrogenado.



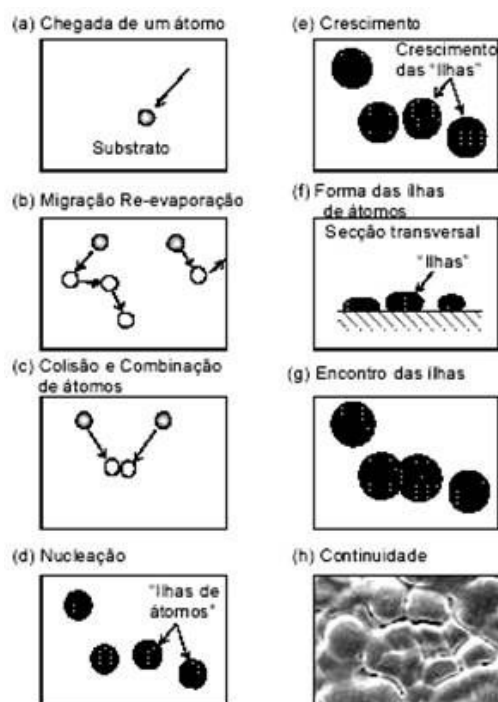
Fonte: Pires, 2003.

Figura 2.5 - Mecanismo de deposição dos filmes de aC:H.

Os íons positivos que atingem a borda do volume principal do plasma são acelerados nesta região em direção aos eletrodos, bombardeando suas superfícies. A região que separa o volume principal do plasma das superfícies do reator é conhecida como região de sombra ou bainha (íon sheath) e parece ser relativamente mais escura devido à falta de excitação eletrônica por colisões (Pires, 2003).

A dissociação do CH_4 resulta em átomos de H e radicais neutros CH, CH_2 e CH_3 . O tempo de vida dos radicais CH e CH_2 é muito curto e eles se recombinam com átomos de H e moléculas de CH_4 antes de chegar à superfície do substrato. Os radicais CH_3 e C_2H_5 , ao contrário, têm um longo tempo de vida. As principais espécies iônicas encontradas no plasma de metano são: CH_3^+ , CH_4^+ , CH_5^+ e C_2H_5^+ . No plasma de metano excitado a uma frequência de 13,6 MHz e a uma pressão de aproximadamente $1,3 \times 10^{-1}$ mbar, prevalecem os íons CH_5^+ e C_2H_5^+ . Quando estes íons atingem a borda do volume principal do plasma, eles se aceleram na região escura em direção ao cátodo, bombardeiam a superfície do substrato e, desta maneira, geram ligações pendentes C- através de eliminação de hidrogênio da camada superior do filme depositado. Os radicais CH_3 são adsorvidos simultaneamente pelas ligações pendentes, formando o filme de aC:H (Pires, 2003).

Chapman (1980) apud Cardoso (2003) apresenta o mecanismo de deposição para o caso de formação de filmes finos, neste caso não é considerada a interdifusão entre o material do substrato e do filme depositado, uma vez que a deposição de filmes finos é, em sua maioria, realizada a temperaturas suficientemente baixas para que o fenômeno de interdifusão não seja significativo. A Figura 2.6 mostra o mecanismo de formação de filmes finos de maneira “cronológica”.



Fonte: Cardoso, 2003.

Figura 2.6 - Mecanismo de formação de filmes finos sobre um substrato.

O primeiro estágio (Figura 2.6 (a)) é a chegada de um átomo à superfície do substrato, já no substrato o átomo pode migrar na superfície deste ou re-evaporar (Figura 2.6 (b)). Os átomos não re-evaporados migram na superfície até que encontrem outro átomo e se combinem com este (Figura 2.6 (c)), ocorrendo a nucleação e a formação de "ilhas de átomos" (Figura 2.6 (d)). O fenômeno subsequente é o crescimento destes núcleos (Figura 2.6 (e) e (f)), estes núcleos crescem até que ocorra o encontro das ilhas de átomos (2.6 (g)) e a formação de um filme contínuo (Figura 2.6 (h)).

A formação de filmes finos está diretamente relacionada com a energia cinética dos átomos depositados, quanto maior a energia maior será a mobilidade dos átomos depositados na superfície do substrato. Com maior mobilidade, os átomos depositados formam um filme com maior homogeneidade (ou uniformidade) e, conseqüentemente, de maior qualidade.

Chen Jie-Rong et al (1999) trataram filmes de poliéster (hidrofóbico) usando diferentes gases (O_2 , N_2 , He, Ar, H_2 e CH_4). Através dos resultados de ângulo de contato e da intensidade dos picos por espectroscopia eletrônica para análises químicas (ESCA), verificaram que o tratamento com CH_4 promoveu aumento do ângulo de contato de 70 para 74°, da concentração de átomos de

carbono de 73,11% para 92,37%, e redução no teor de oxigênio de 26,89 para 7,63%.

Greene et al (2003) estudaram a molhabilidade da superfície da membrana plana de PEUAPM após o tratamento por plasma de oxigênio através da espectroscopia fotoeletrônica de raios x (XPS). Verificaram que antes do tratamento por plasma o espectro de XPS mostrou a presença de pequena presença de oxigênio, 2% sobre a superfície, que atribuíram à oxidação da cadeia polimérica durante o processamento do filme. Após a exposição por plasma, verificaram aumento na percentagem de oxigênio para 20%, após 1 minuto do tempo de exposição, e que a exposição prolongada não resultou em formação adicional de espécies que continham oxigênio na superfície. Verificaram também que a modificação na superfície da membrana porosa por plasma de oxigênio foi produto de dois processos que competiram entre si: implantação de íon e reações de “etching” na superfície. Um limite para o grau de modificação foi estabelecido quando esses dois processos alcançaram o equilíbrio. A densidade da potência de corrente elétrica usada para gerar o plasma influenciou fortemente esse equilíbrio. A energia cinética média é função direta da densidade da potência de corrente e determina a frequência e a energia de colisões, governando, assim, a cinética relativa dos dois processos, indicando que o processo de implantação de íon não pode ser isolado das reações de “etching” da superfície.

Segundo Greene (2004), a exposição de superfície de PEUAPM à descarga incandescente do gás plasma pode introduzir grupos funcionais quimicamente reativos e hidrofílicos na superfície, isto é, hidroxila, carbonila e grupos carboxila, alterando significativamente a composição química. A maior limitação da modificação por plasma como um meio de conferir à superfície do PEUAPM a molhabilidade e atividade química é a instabilidade das propriedades modificadas, em virtude do rápido declínio com o tempo. Ocasionado pela difusão de espécies de alta energia da superfície para o interior do material, causando a reversão das propriedades de superfície e retornando ao estado não modificado. Ainda segundo Greene (2004), uma limitação adicional desta técnica é a baixa densidade dos grupos quimicamente reativos que podem ser implantados na superfície e a necessidade da especificação no tipo ou controle da composição

dos grupos funcionais, consequentemente o uso do plasma sozinho é incapaz de conseguir estabilidade da superfície do PEUAPM modificada com atividade química significativamente alta e controlada.

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais poliméricos usados na preparação das membranas, bem como os equipamentos e procedimentos utilizados no desenvolvimento deste trabalho.

3.1 Material

Foram utilizadas quatro amostras de PEUAPM fornecidas pela Braskem AS, catalogadas como 3040, 6540 e 3041 e resíduo (partículas retidas nas tubulações de transporte pneumático), cujas especificações estão mostradas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Especificações dos PEUAPMs utilizados.

Amostra	Massa molar (g/mol)	Viscosidade Intrínseca (dl/g)	Densidade Aparente (g/cm ³)	Faixa de Tamanho de Partícula (μm)
3040	$3,0 \times 10^6$	14,8	>0,4	151-230
6540	$>7 \times 10^6$	>26	>0,4	151-230
3041	$3,0 \times 10^6$	14,8	>0,4	100-150
resíduo	$3,0 - 7,0 \times 10^6$	-	-	100-230

Fonte: Polialden, 1998.

3.2 Métodos

3.2.1 Seleção Granulométrica

O tamanho médio e distribuição do tamanho de partículas afetam o comportamento dos materiais durante a sinterização e, conseqüentemente, a porosidade e distribuição de tamanho de poros das membranas.

Estudos anteriores realizados por Souto et al (2002) sobre as membranas de PEUAPM obtidas a partir de amostras acima mencionadas (3040, 6540, 3041), tal como recebidas (sem peneiramento), e com amostras passantes em peneiras de malha #80 e #100, revelaram que o desempenho das membranas confeccionadas com amostras tal como recebidas não era satisfatório, o que foi atribuído aos tamanhos de grãos e de poros inadequados. Os resultados revelaram ainda que o fluxo através das membranas obtidas com amostras que apresentavam menor massa molar (3040 e 3041) eram menores, o que foi atribuído a maior compacidade destas membranas devido à melhor acomodação das cadeias. Ficou evidenciado que a seleção granulométrica levou a uma distribuição de poros mais regular, conforme evidenciado pela redução do fluxo e seletividade. As membranas obtidas com amostra que apresentava maior massa molar (6540), independente da seleção granulométrica, apresentavam elevados valores de fluxo. Os autores atribuíram este comportamento à dificuldade de escoamento e acomodação dos grãos que resultaram em maior índice de vazios e, conseqüentemente, fluxos mais elevados.

A partir destes estudos decidiu-se realizar o peneiramento das amostras de PEUAPM em peneira de malha #200. Mantiveram-se as seqüências: série malha 80 (abertura de 177 μ m), série malha 100 (abertura de 149 μ m), série malha 200 (abertura de 74 μ m) e fundo sem abertura (Perry, 1999). O peneiramento foi realizado em vibrador mecânico por 1 hora e a quantidade de material utilizado a cada novo peneiramento foi de 250g. O objetivo do peneiramento foi promover uma classificação das amostras para que fossem obtidos materiais que apresentassem menores faixas de tamanhos de partículas e que pudessem resultar numa distribuição dos tamanhos de poros mais uniforme, após o processo de sinterização.

A caracterização das amostras passantes pelas peneiras (passante em #80 retida em #100; passante em #100 e retida em #200; passante em peneira de malha #200 e retida em fundo sem abertura) foi feita por análise

granulométrica, realizada no granulômetro por difração a laser de marca CILAS 1064L.

3.2.1.1 Redução do tamanho de partícula do PEUAPM através do uso da moagem criogênica em moinho de alta energia

Numa tentativa subsequente de reduzir ainda mais o tamanho das partículas fez-se a moagem criogênica. Num recipiente metálico contendo cinco esferas metálicas foi colocado 6g da amostra 3041 (passante em peneira de malha #200). O conjunto foi mergulhado em nitrogênio líquido por um tempo de 1 hora, em seguida foi colocado no moinho de alta energia do tipo Spex. Os tempos de moagem da amostra foram de 2, 4 e 15 minutos, sendo que, a cada minuto de moagem o conjunto era retirado do moinho e mergulhado novamente no nitrogênio líquido por um período de 15 minutos. A análise granulométrica do material moído foi realizada no granulômetro por difração a laser de marca CILAS 1064L.

3.2.2 Obtenção das membranas

O método utilizado para a fabricação das membranas de PEUAPM foi o método de sinterização. O molde foi desenvolvido para a confecção das membranas. Primeiramente, o molde foi preenchido com amostra de PEUAPM. Após o preenchimento, promovia-se a acomodação dos grãos através de vibração (10 batidas x 5 cm de altura da bancada). Em seguida, o molde foi levado para o forno previamente aquecido na temperatura desejada e mantido no forno pelo tempo de sinterização desejado. Após o término do tempo de sinterização, o molde foi retirado do forno e deixado na bancada até atingir a temperatura ambiente. Após o resfriamento, o molde era aberto e a membrana tubular produzida era removida. Em seguida foi feita a impermeabilização nas duas extremidades das membranas, utilizando adesivo epóxi (araldite 24 horas). Esta etapa é importante, pois evita a penetração da água pela secção transversal da membrana, quando acoplada ao equipamento de teste, o que alteraria o resultado da análise. As Figuras 3.1 e 3.2 ilustram o molde utilizado para a

confeção das membranas e a membrana confeccionada com suas dimensões respectivamente.

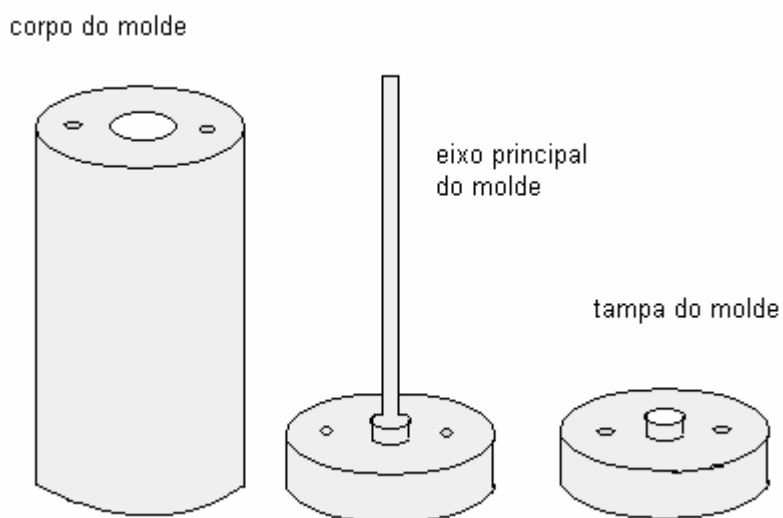


Figura 3.1 – Desenho esquemático do molde utilizado para a fabricação das membranas de PEUAPM, cujas dimensões são: 110.86mm de altura; 46.70mm diâmetro externo e 9.88mm diâmetro interno.

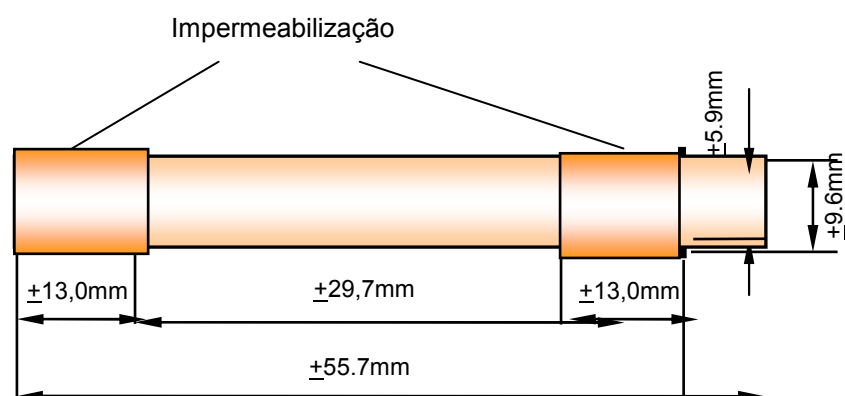


Figura 3.2 – Dimensões da membrana de PEUAPM.

Para o calculo da área útil das membranas (A) foi usado a equação (3.1):

$$A = \pi \times d \times l \Rightarrow m^2 \quad (3.1)$$

onde: d – diâmetro interno da membrana; l – comprimento útil da membrana.

3.2.3 Avaliação do desempenho das membranas

O desempenho das membranas selecionadas no que se refere ao fluxo do permeado e rendimento foi analisado num sistema em escala de laboratório, ilustrado na Figura 3.3. O rendimento está relacionado com a capacidade de retenção de partículas presentes na água ou efluente a ser tratado. O sistema consiste de uma bancada contendo os seguintes componentes:

- reservatório de água com capacidade máxima para 20 litros;
- bomba centrífuga com vazão de 600 l/h, com motor elétrico de 37 W (0,05 HP) e rotação de 3420 rpm;
- um reator de cobre, com vedações de silicone, para colocação da membrana polimérica em seu interior;
- dois beakers de 1000 ml; um para coletar a água permeada pela membrana polimérica; e o outro para coletar a água permeada pela membrana enquanto se procedia a pesagem da água coletada pelo outro becker de 1000 ml.
- uma balança digital, marca Marte, modelo AS2000C, para pesar a água permeada pela membrana;
- um relógio digital para medir o intervalo de tempo da coleta do fluxo permeado pela membrana e o tempo decorrido entre as coletas;
- um suporte metálico para sustentar o sistema e manter a membrana na posição de 90° em relação a bancada.

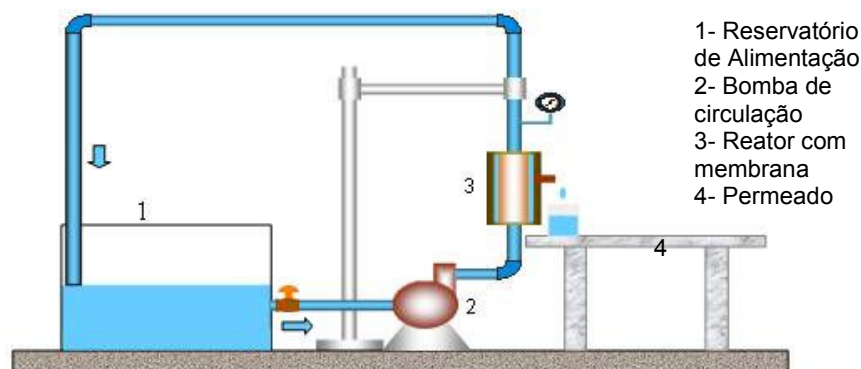


Figura 3.3 – Sistema utilizado nos testes de tratamento de água, em escala de laboratório.

O funcionamento do sistema e a coleta da água permeada pela membrana foram executados da seguinte maneira:

1. foi colocada água destilada, sempre no mesmo nível, dentro do reservatório;
2. acionou-se a bomba centrífuga e registrou-se o tempo inicial;
3. aguardou-se tempo necessário até o surgimento da primeira gota permeada;
4. passados exatamente 60 segundos após a primeira gota foi iniciada a coleta de água permeada utilizando um becker de 1000 ml. Esta coleta durou exatamente 60 segundos; o becker de 1000 ml (com a água permeada) foi recolhido e pesado na balança digital, em seu lugar, foi colocado um outro becker de 1000 ml;
5. o valor do peso do conjunto becker/água permeada foi anotado numa planilha, assim como, o horário da coleta;
6. a água permeada foi devolvida ao reservatório do sistema e o becker de 1000 ml foi secado;
7. a partir daí novas coletas eram realizadas de 5 em 5 minutos. Este procedimento foi mantido até que o peso das coletas do conjunto becker/água permeada ficasse praticamente constante, demonstrando assim, que a partir deste instante, o fluxo era considerado estável.

Para o cálculo do fluxo através das membranas foi usada a equação (3.2):

$$Fluxo = \frac{V_{\text{água}}}{t * A} \Rightarrow \frac{m^3}{dia.m^2} \quad (3.2)$$

onde: v = volume

t = tempo de permeado

A = área

3.2.4 Efeito do tempo e temperatura de sinterização no desempenho das membranas de PEUAPM

Para avaliar o efeito do tempo e temperatura de sinterização no desempenho das membranas de PEUAPM (obtidas com “amostras passantes em peneira de malha #200”) foi utilizado o planejamento experimental fatorial e

análise de superfície de resposta. Na Tabela 3.2 são mostrados os valores dos níveis escolhidos para o tempo e temperatura de sinterização. Os valores foram escolhidos com base em estudos anteriores e na preocupação de não degradar o material. Executou-se o planejamento fatorial $2^2 + 3$ repetições no ponto central, totalizando 7 ensaios e registradas as respostas observadas (fluxo) em todas as combinações possíveis.

Tabela 3.2 – Níveis das variáveis do planejamento fatorial completo 2^2 .

Variáveis controladas	Nível -1	(pto. central) 0	Nível +1
Temperatura (°C)	160	180	200
tempo (min)	90	130	170

A listagem dessas combinações está apresentada na Tabela 3.3, que é chamada de matriz de planejamento.

Tabela 3.3 – Matriz de planejamento experimental fatorial $2^2 + 3$ (ponto central).

Ensaio	Temperatura (°C)	Tempo (min)
1	- 1(160)	- 1(90)
2	+ 1(200)	- 1(90)
3	- 1(160)	+1(170)
4	+ 1(200)	+1(170)
5	0 (180)	0(130)
6	0 (180)	0(130)
7	0 (180)	0(130)

Os valores das variáveis obtidas experimentalmente foram aplicados no programa STATISTIC versão 6.0 para avaliar estatisticamente os resultados.

Para a determinação do diâmetro médio do poro e porosidade foi realizado ainda o ensaio de porosimetria de mercúrio em porosímetro Auto Pore 9400 da marca Micromeritics. Este ensaio foi realizado em membranas confeccionadas nos níveis -1 e +1, ou seja, em temperaturas de 160°C e 200°C e por tempos de 90 e 170 minutos, respectivamente.

3.2.5 Efeito da compactação na sinterização das membranas de PEUAPM

Visando reduzir o tamanho dos poros de membranas selecionadas (3041 e resíduo (amostras passantes em peneira de malha #200)), realizou-se a

compactação logo após a sinterização. Neste estudo, buscou-se otimizar o processo a partir do ponto central do planejamento experimental (180°C por 130 minutos), ou seja, resolveu-se aumentar e diminuir em 30°C da temperatura utilizada no ponto central na tentativa de não degradar o material e reduzir mais o tamanho de poros. Estudos realizados por Carvalho e Alves (2006), sobre a influência da pressão de compactação após sinterização (utilizando pressões de 4 e 6 kgf/cm²) no fluxo através das membranas de PEUAPM, indicaram que menores fluxos eram obtidos com o aumento da pressão de compactação após sinterização (6 kgf/cm²). Esta foi a pressão de compactação utilizada neste trabalho. A Figura 3.4 ilustra o sistema pneumático de pressão, desenvolvido para a compactação das membranas neste trabalho. O sistema pneumático de pressão é formado pelos seguintes componentes: unidade de preparação de ar, que regula a pressão na qual se quer trabalhar; a válvula de alavanca, que aciona os cilindros para compactar a membrana no interior do molde; a válvula reguladora de fluxo, que regula o fluxo do ar comprimido para os cilindros.

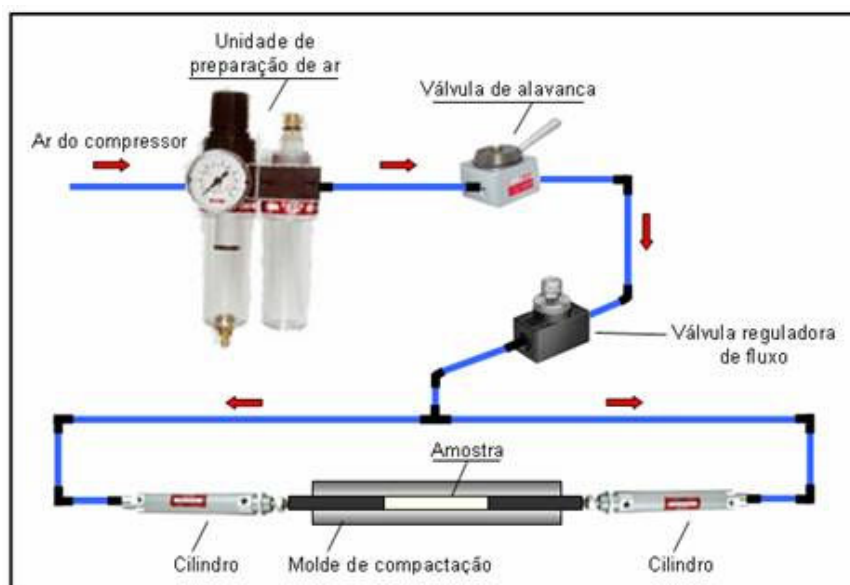


Figura 3.4 – Sistema pneumático de pressão desenvolvido para compactação das membranas.

O molde contendo a membrana foi retirado do forno depois de atingido o tempo de sinterização e imediatamente acoplado ao sistema pneumático de pressão, onde permaneceu sob pressão de 6 kgf/cm² até o resfriamento do molde, em seguida a membrana foi retirada do molde e impermeabilizada. O efeito da compactação na sinterização das membranas foi observado através da

análise com MEV em equipamento Shimadzu Superscan SSX-550, por medidas de fluxo, seletividade e porosimetria de mercúrio, realizada em Porosímetro Auto Pore 9400 da marca Micromeritics.

O rendimento foi verificado através da turbidez e calculado através da seguinte equação:

$$R = \frac{t_a - t_p}{t_a} \times 100 \quad (3.3)$$

onde: t_a = turbidez na alimentação

t_p = turbidez no permeado

3.2.6 Modificações na superfície interna das membranas

3.2.6.1 Deposição de filmes sobre superfície de membrana polimérica

Visando reduzir ainda mais o tamanho de poros, investigou-se o efeito do recobrimento da superfície interna das membranas, com uma camada de solução de polietileno de alta densidade (PEAD). Todas as membranas (obtidas com amostras tal como recebidas da indústria e com amostras passantes em peneira de malha #200) foram sinterizadas seguindo o planejamento experimental no ponto zero (temperatura de 180°C por 130 minutos). A solução de PEAD foi preparada na concentração de 1,032 g/l de PEAD dissolvidos em tolueno a 106°C. Uma das extremidades da membrana era bloqueada e a solução de PEAD em tolueno era vertida no interior da membrana. A solução permanecia 10s no interior do tubo e decorrido este tempo a solução era liberada e o tubo deixado secar em temperatura ambiente por 48h. A superfície interna e o interior das membranas foram caracterizadas por MEV em equipamento Shimadzu Superscan SSX-550 e o desempenho destas membranas foi avaliado quanto ao comportamento de fluxo e rendimento.

3.2.6.2 Tratamento por plasma

No intuito de reduzir o tamanho de poros e aumentar o rendimento, a superfície interna das membranas de PEUAPM (obtidas com amostras tal como recebidas da indústria e com amostras passantes em peneira de malha #200) foi modificada por plasma de metano. As membranas selecionadas de PEUAPM foram envolvidas externamente com filme plástico para evitar modificação na superfície externa, e tratadas com plasma de metano por 60 minutos, na voltagem 604V, corrente 0,01A, pressão 1,02 mbar e temperatura 56°C. As superfícies e o interior das membranas tratadas foram caracterizadas por MEV, em equipamento Shimadzu Superscan SSX-550. Medidas de fluxo e rendimento foram realizados. O rendimento foi determinado através de ensaio de turbidez.

O equipamento utilizado para tratar as membranas de PEUAPM por plasma foi desenvolvido no laboratório de processamento de materiais por plasma (LabPLASMA) da UFRN e encontra-se ilustrado esquematicamente na Figura 3.5.

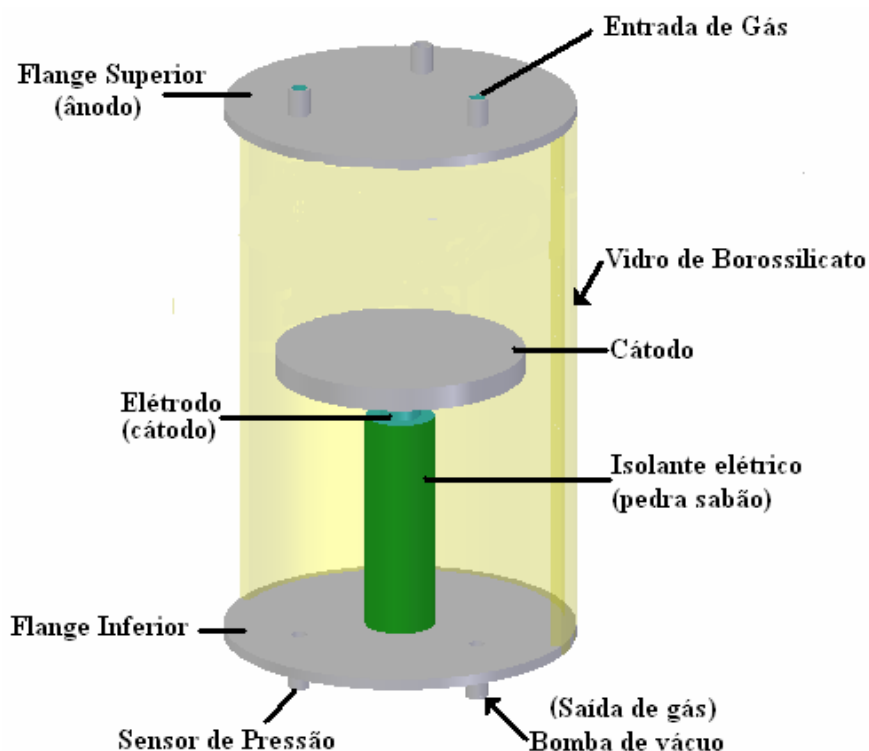


Figura 3.5 - Figura esquemática do reator de plasma.

O sistema consiste de um reator com fonte de corrente contínua, sistema de vácuo (10^{-3} mbar) e sistema de distribuição de gases. A fonte de tensão contínua possui uma potência de 1 kW, com voltagem de saída máxima de 900 V e está acoplada capacitivamente ao reator. O reator consiste de um tubo cilíndrico de vidro de borossilicato, fechado por dois flanges de aço inox, onde o superior encontra-se aterrado e o inferior está livre de polarização, assumindo a condição de potencial flutuante durante o processo. Um eletrodo polarizado negativamente é fixo por um orifício no centro do flange inferior e o mesmo funciona como cátodo e em alguns processos como porta amostra.

No flange inferior encontram-se acoplados ao reator, instrumentos como bomba mecânica, termopar, e manômetro. Na parte superior encontram-se as entradas de gases. Uma bomba mecânica é usada para evacuar o sistema a aproximadamente 0,7 Pa. A pressão da câmara de reação é medida por um barômetro do tipo membrana capacitiva. A temperatura do experimento é medida utilizando um termopar do tipo alumel-cromel, que está localizado por dentro do eletrodo e conseqüentemente faz medidas térmicas do catodo. O fluxo de gases é regulado por um controlador de fluxo (massflow) e introduzido no reator por orifícios situados no flange superior.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Seleção granulométrica

Na confecção de membranas porosas, o tamanho dos poros e a distribuição de seus tamanhos determinam quais moléculas ou partículas são retidas pelas membranas. Visando a obtenção de uma distribuição granulométrica mais uniforme do pó de PEUAPM, que resultasse em membranas sinterizadas com menor tamanho de poros, além de uma distribuição de tamanho de poros mais estreita. Os pós de PEUAPM foram classificados por peneiramento. O resultado está ilustrado na Figura 4.1.

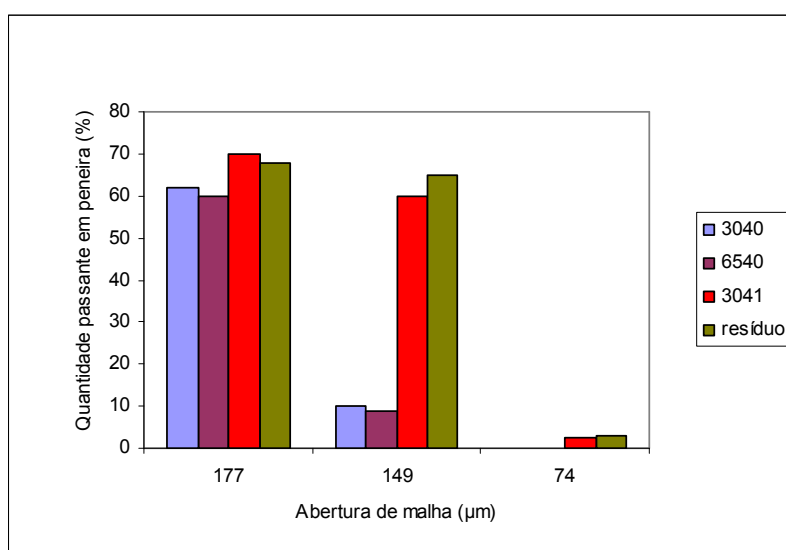


Figura 4.1 - Classificação granulométrica do pó de PEUAPM.

Verifica-se que, pelo menos 60% de cada amostra de pó de PEUAPM, apresentam partículas com tamanhos inferiores a 177μm e que menos de 10% das amostras 3041 e resíduo apresentam tamanhos de partículas inferiores a 74μm. Esta classificação permitiu separar pós com granulometria mais fina para obtenção de membranas com menores tamanhos de poros.

A Tabela 4.1 expressa os diâmetros médios das partículas do PEUAPM antes e após o peneiramento. Esta análise foi realizada no granulômetro de marca CILAS 1064L

Tabela 4.1– Diâmetro médio das partículas de PEUAPM

Amostra de PEUAPM	Peneira de malha:	Diâmetro médio da partícula (µm)
6540	0	189,30
	80	160,51
	100	122,03
	200	-*
3040	0	176,64
	80	151,19
	100	124,67
	200	-*
3041	0	130,65
	80	120,30
	100	84,93
	200	69,44
resíduo	0	119,11
	80	123,57
	100	101,90
	200	71,85

* amostra não passante em peneira de malha #200.

Pode-se verificar que a partir do peneiramento foi possível selecionar amostras com menores tamanhos de partículas e que as amostras 3041 e resíduo possuem partículas com tamanhos inferiores a 75 µm, indicativo de que membranas confeccionadas com estas amostras apresentarão menores tamanhos de poros.

4.1.1 Redução do tamanho de partícula do PEUAPM através do uso da moagem criogênica em moinho de alta energia

Na tentativa de se obter pós ainda mais finos do que os obtidos por peneiramento, resolveu-se moer criogenicamente a amostra 3041 (passante em peneira de malha #200, tendo em visto que esta amostra apresentou menor diâmetro de partícula: 69,44µm). A escolha do método criogênico baseia-se no

fato que, na temperatura ambiente, o PEUAPM é dúctil, enquanto a baixas temperaturas o PEUAPM torna-se frágil. Portanto, esperava-se que um pó mais fino pudesse ser obtido se o processo fosse conduzido a baixas temperaturas. O detalhamento do procedimento adotado está descrito na seção 3.2.1.1.

A Figura 4.2 ilustra a imagem das partículas do PEUAPM em função do tempo de moagem.

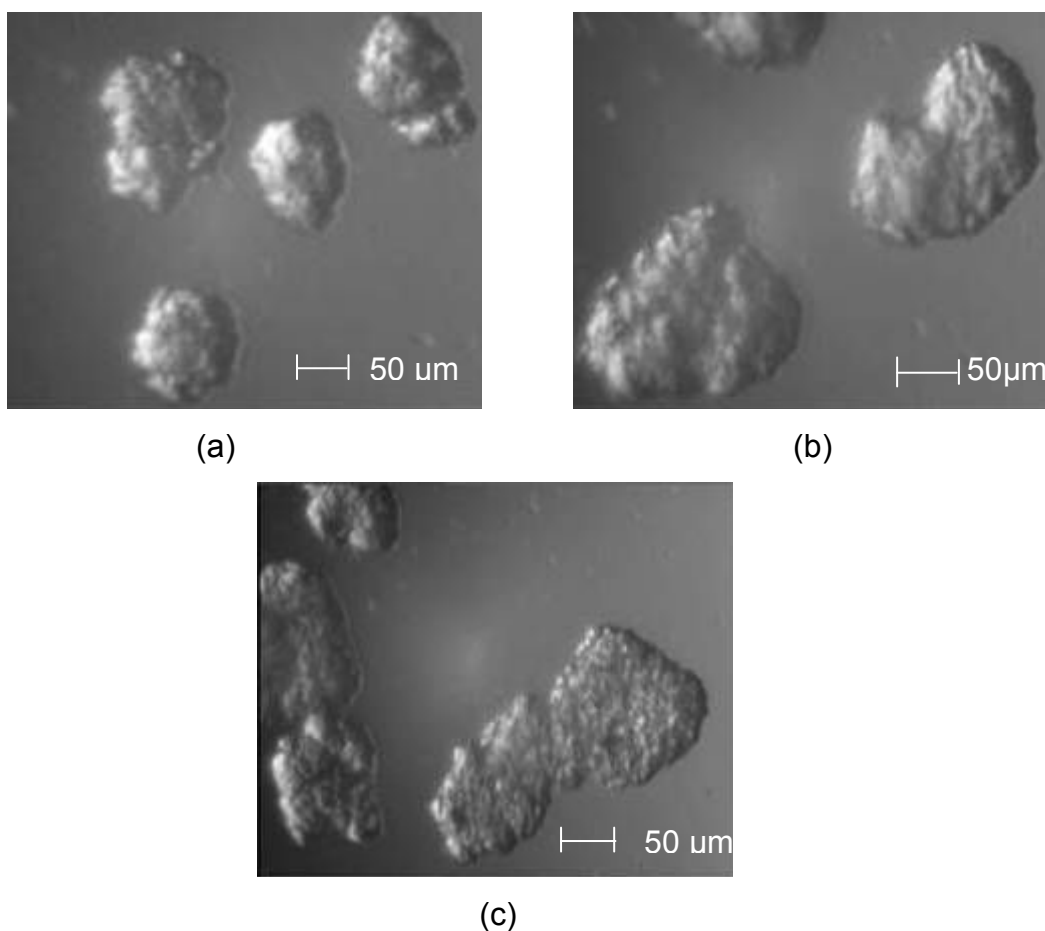


Figura 4.2 – Imagem do tamanho da partícula da amostra 3041 (passante em peneira de malha #200) nos tempos de moagem de: (a) 0, (b) 2 e (c) 15 minutos.

Observa-se que, apesar dos cuidados tomados no resfriamento da amostra (em N_2 líquido, por 1h), e ao contrário do esperado, com o aumento do tempo de moagem, houve uma aglomeração das partículas. Acredita-se que esta aglomeração seja resultante de sinterização durante a moagem no moinho de alta energia. A temperatura de transição vítrea (T_g) do PEUAPM é de $-100\text{ }^\circ\text{C}$ e quanto maior o tempo de moagem, maior a elevação da temperatura do recipiente por equilíbrio térmico com o meio e por atrito das partículas.

A Figura 4.3 ilustra a distribuição granulométrica do pó após a moagem, obtida em medidor de tamanho de partícula a laser.

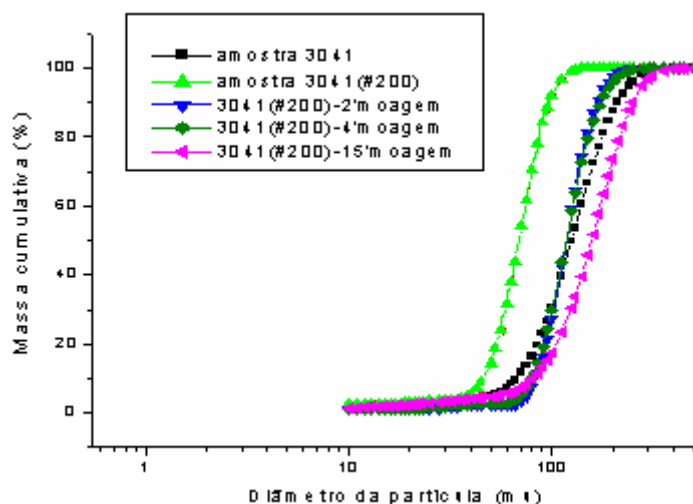


Figura 4.3 - Distribuição granulométrica após moagem.

A Tabela 4.2 apresenta o diâmetro médio das partículas de PEUAPM obtido após moagem em moinho de alta energia e baixas temperaturas (com nitrogênio líquido).

Tabela 4.2 – Diâmetro médio das partículas de PEUAPM

Amostra de PEUAPM	Tempo de moagem (min)	Diâmetro médio (μm)
3041(tal como recebida)	0	130,65
3041 (passante em peneira de malha 200)	0	69,44
	2	121,07
	4	121,34
	15	160,78

A Tabela 4.2 e a Figura 4.3 confirmam o aumento do diâmetro médio de partícula com o tempo de moagem, indicativo de que houve sinterização do grão durante a moagem em moinho de alta energia. Como o objetivo proposto (redução no tamanho de partículas) não foi atingido, não foram confeccionadas membranas com o pó após a moagem criogênica.

4.2 Efeito do tempo e temperatura de sinterização na obtenção de membranas de PEUAPM

Como a moagem criogênica não reduziu o tamanho de partículas e, considerando que menores tamanhos de poros podem ser adquiridos utilizando-se pós com granulometria mais fina, resolveu-se prosseguir o estudo utilizando as amostras que passaram em peneira de malha #200 (3041 e resíduo).

Baseados em resultados anteriores e com a utilização do planejamento experimental foi possível fazer um estudo mais abrangente das variáveis, realizando uma quantidade mínima de experimentos. Usou-se um planejamento fatorial 2^2 , onde foram realizados 7 ensaios, sendo 3 deles repetições no ponto central. Na Tabela 4.3 estão expressos os resultados obtidos do planejamento com a resposta fluxo (utilizando água destilada).

Tabela 4.3 – Matriz de planejamento com a resposta: fluxo de água permeada através das membranas.

Ensaio	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Fluxo (m ³ /m ² diabar)	Fluxo (m ³ /m ² diabar)
			3041(#200)	resíduo(#200)
1	-1(160)	-1(90)	140,85 ± 2,4	138,59 ± 3,85
2	+1(200)	-1(90)	66,22 ± 1,48	97,07 ± 2,29
3	-1(160)	+1(170)	114,61 ± 2,02	109,85 ± 3,94
4	+1(200)	+1(170)	52,19 ± 0,95	65,25 ± 2,08
5	0(180)	0(130)	93,43 ± 1,99	94,23 ± 1,21
6	0(180)	0(130)	93,29 ± 2,68	91,65 ± 3,02
7	0(180)	0(130)	94,33 ± 2,79	93,69 ± 1,97

De uma forma geral, verifica-se por meio da tabela 4.3 que fluxos menores foram obtidos com temperatura e tempos elevados. Uma análise de significância estatística dos dados da Tabela 4.3 se torna necessário. É um fator importante, pois os dados experimentais são usados para produzir o modelo empírico desejado através de uma regressão.

Os modelos lineares codificados, obtidos para o fluxo em função das variáveis estudadas (tempo e temperatura de sinterização), são mostrados na

Tabela 4.4 em que, os parâmetros em negrito, são os valores significativos no modelo encontrado.

Tabela 4.4 – Equação codificada do fluxo.

Membrana obtida com amostra 3041	Fluxo = 93,56 – 34,2625T – 10,0675t + 3,0525Tt
Membrana obtida com amostra resíduo	Fluxo = 98,62 – 21,53T – 15,14t – 0,77Tt

onde: T = temperatura de sinterização; t = tempo de sinterização

As Tabelas 4.5 e 4.6 apresentam os resultados das análises de variância (ANOVA) para o fluxo do modelo estatístico obtido.

Tabela 4.5 – Análise da variância (ANOVA) para o ajuste do modelo linear para o fluxo da membrana obtida com amostra 3041.

Fonte de variação	Soma quadrática	Nº de Graus de liberdade	Média quadrática	Teste F calculado	Teste F tabelado
Regressão	5138,365	3	1712,79	7166,49	29,46
Resíduo	0,717	3	0,239		
Falta de ajuste	0,080	1			
Erro puro	0,637	2			
Total	5139,082	6			
% de variância explicada:	99,99%				
Coeficiente de correlação:	0,999				
F _{calculado} /F _{tabelado}	243,3				

Através do teste F observa-se que para regressão, os valores calculados de F para o modelo foi 243,3 vezes superior ao valor tabelado a um nível de confiança de 99%, indicando que a equação ajustada é estatisticamente

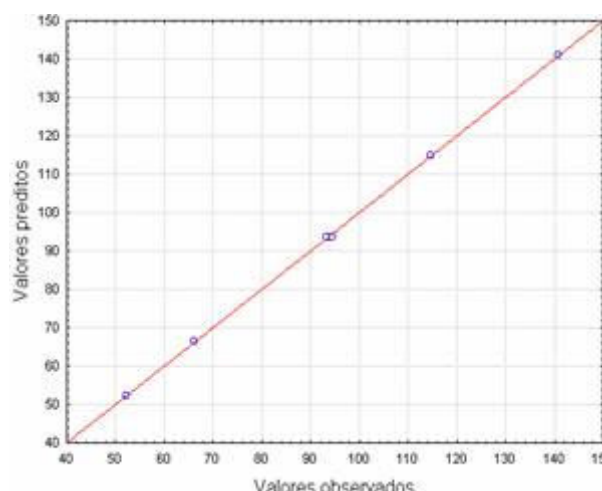
significativa e o modelo é preditivo para o fluxo da membrana obtida com amostra 3041.

Tabela 4.6 – Análise da variância (ANOVA) para o ajuste do modelo linear para o fluxo da membrana obtida com a amostra resíduo.

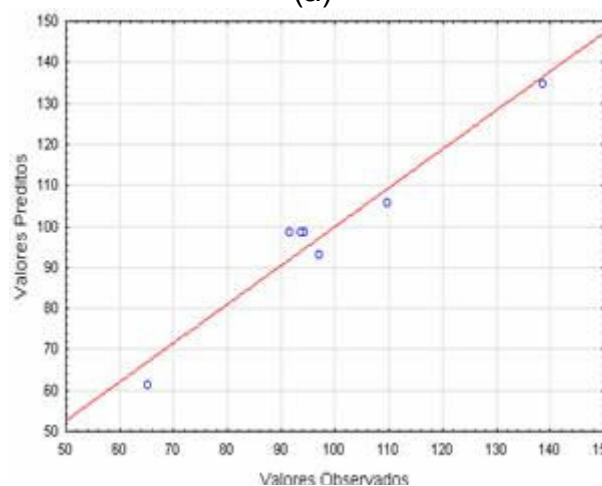
Fonte de variação	Soma quadrática	Nº de graus de liberdade	Média quadrática	Teste F calculado	Teste F tabelado
Regressão	2773,414	3	924,471	17,5	9,28
Resíduo	158,417	3	52,80		
Falta de ajuste	156,5654	1			
Erro puro	1,8516	2			
Total	2931,831	6			
% de variância explicada:	94,6%				
Coefficiente de correlação:	0,946				
$F_{\text{calculado}}/F_{\text{tabelado}}$:	1,89				

Para o fluxo da membrana obtida com amostra de resíduo, o teste F para o modelo foi 1,89 vezes superior ao valor de F tabelado a um nível de confiança 95%, indicando que a equação ajustada é estatisticamente significativa, porém não é preditiva.

Observa-se, ainda, que os valores de correlação foram significativos tanto para o fluxo de água através das membranas obtidas com amostra 3041/200 como para o fluxo de água através das membranas obtidas com amostra resíduo/200 sendo iguais a 0,999 e 0,946, respectivamente. Os coeficientes de correlação indicam a comparação da variância dos pontos experimentais em relação ao modelo ajustado. Portanto, quanto mais próximo de 1 estiver o valor do coeficiente de correlação, maior concordância entre os valores previstos pelo modelo e os valores observados experimentalmente. A Figura 4.4 apresenta os pontos obtidos pelo levantamento experimental para o fluxo da membrana obtida com amostras 3041/200 e resíduo/200, respectivamente.



(a)



(b)

Figura 4.4 - Valores observados versus valores previstos para o modelo linear do fluxo das membranas de PEUAPM, obtidas com amostras: (a) 3041/200 e (b) resíduo/200).

Verifica-se na Figura 4.4 que os pontos obtidos pelo planejamento experimental apresentaram boa concordância com os valores previstos pelo modelo estatístico para ambas as membranas, validando os modelos estudados e todo o procedimento experimental realizado. O modelo que apresentou uma qualidade de ajuste maior para o fluxo foi o da membrana obtida com a amostra 3041/200. Nas Figuras 4.5 e 4.6 são mostradas as superfícies de resposta do modelo obtido, observando os efeitos das variáveis de entrada (tempo e temperatura de sinterização) sobre a variável de resposta (fluxo da água permeada).

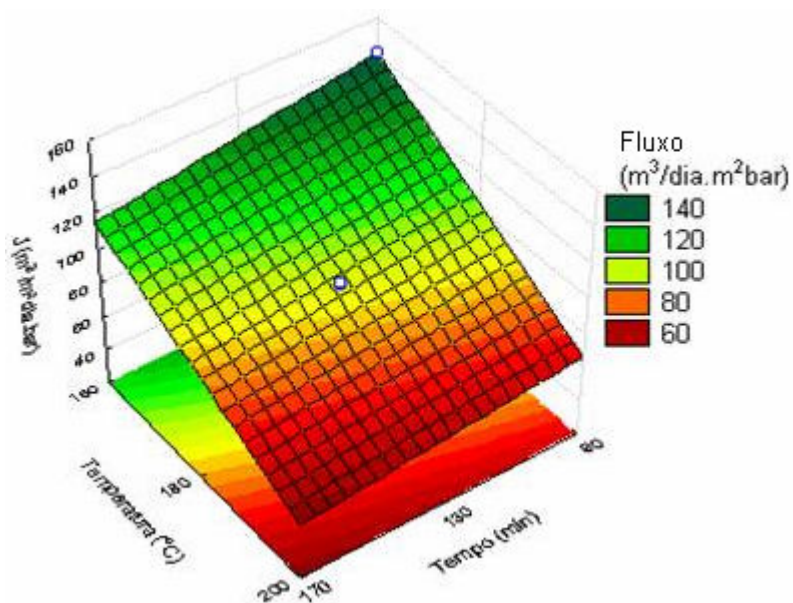


Figura 4.5 - Superfície de resposta da membrana de PEUAPM obtida com amostra 3041/200.

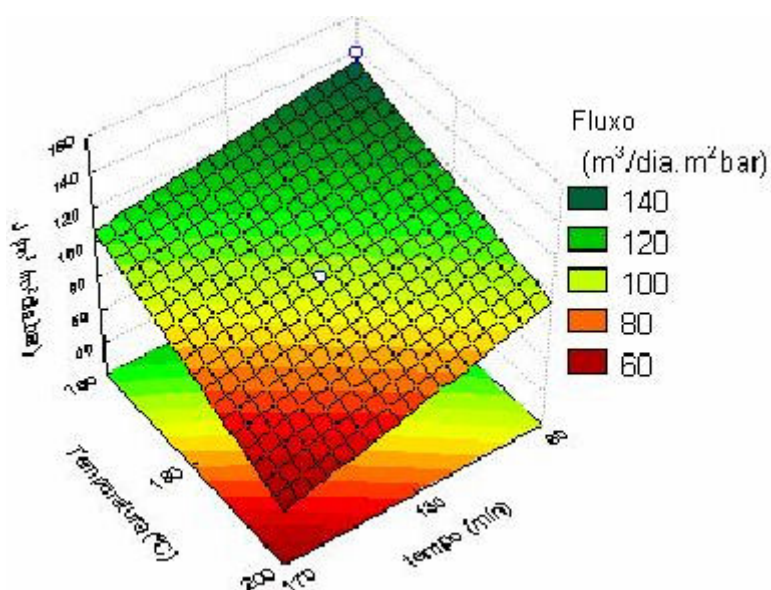


Figura 4.6 - Superfície de resposta da membrana de PEUAPM obtida com amostra resíduo/200.

A análise de superfície de resposta, ilustrada nas Figuras 4.5 e 4.6 indica que, de modo geral, para tempos e temperaturas elevadas obtêm-se menores fluxos para ambas as membranas (3041/200 e resíduo/200). Verifica-se, também, que para a amostra 3041/200, a temperatura exerceu maior influência na redução do fluxo do que o tempo de sinterização. A melhor faixa de fluxo observada para

as membranas obtidas a partir das amostras 3041/200 e resíduo/200, foi para a temperatura de 200°C em tempo de sinterização de 170 minutos. Neste caso, os fluxos foram 52,19 e 65,25 m³/m².dia.bar, respectivamente.

As membranas obtidas com a amostra 3041/200 e sinterizadas em condições controladas de 160°C por 90 minutos e 200°C por 170 minutos foram caracterizadas por ensaio de porosimetria de mercúrio. As Figuras 4.7 e 4.8 ilustram o diâmetro médio de poros em função do volume de intrusão acumulada.

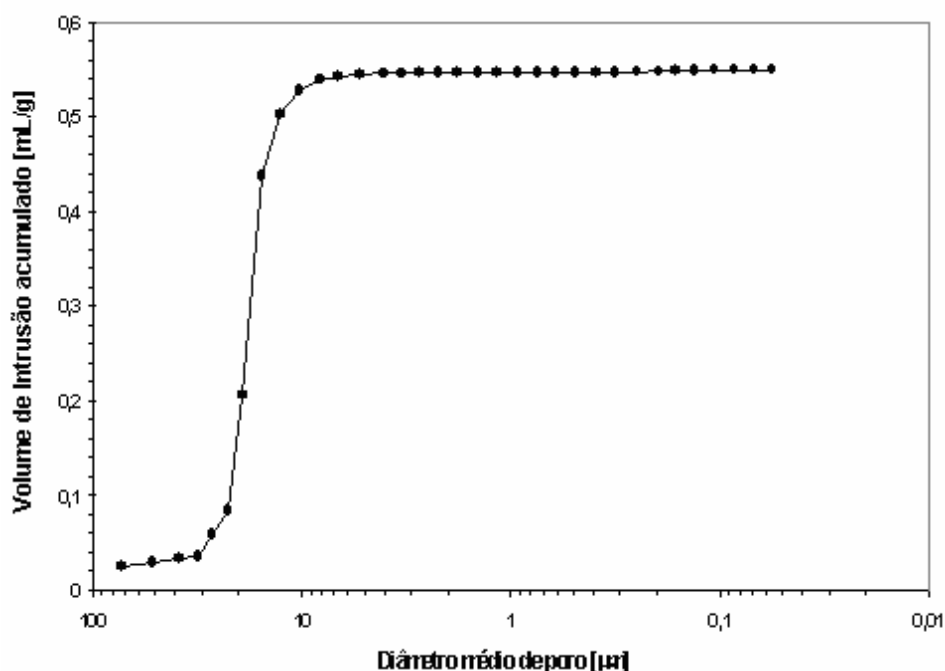


Figura 4.7 - Diâmetro médio de poros em função do volume de intrusão acumulada na membrana obtida com amostra 3041/200 sinterizada na temperatura 160°C por 90 minutos.

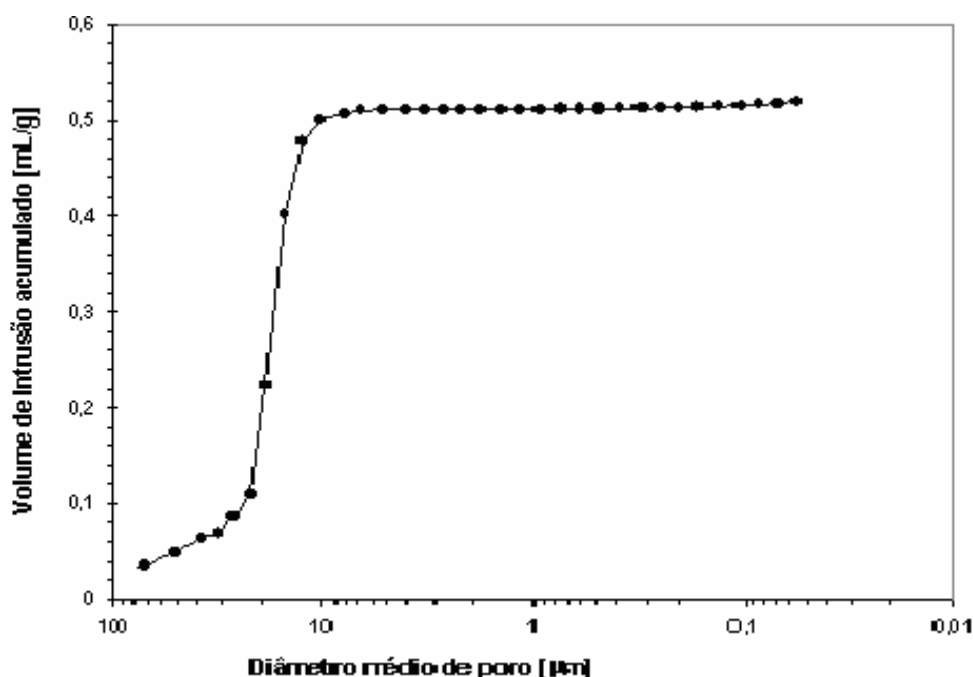


Figura 4.8 - Diâmetro médio de poros em função do volume de intrusão acumulado na membrana obtida com amostra 3041/200 sinterizada na temperatura 200°C por 170 minutos.

Verifica-se que ambas as membranas têm características monomodais. Observa-se ainda, pela inclinação da reta, que as membranas apresentam estreita distribuição de poros. A Tabela 4.7 ilustra os resultados do diâmetro médio e a porosidade das membranas analisadas.

Tabela 4.7 – Diâmetro médio dos poros e porosidade das membranas avaliadas.

Membrana de PEUAPM obtida da amostra 3041/200	Diâmetro médio de poros (μm)	Porosidade (%)
sinterizada a 160°C por 90 minutos	15,48	37,51
sinterizada a 200°C por 170 minutos	15,48	32,43

Pode-se observar, por meio da Tabela 4.7, que temperatura e tempo elevados não reduziram o diâmetro de poros e sim a porosidade das membranas, indicativo de que a redução do fluxo de água, ilustrado na Tabela 4.3, ocorreu pela redução da porosidade que promove uma maior resistência ao escoamento do líquido (água destilada).

4.3 Efeito da compactação na sinterização das membranas de PEUAPM

Tentou-se reduzir o tamanho de poros através da compactação das amostras. A Figura 4.9 ilustra as imagens obtidas por MEV das membranas de PEUAPM compactada e não compactada, obtidas com amostra 3041/200. As condições de sinterização para ambas as membranas foram 180°C por 130 minutos (ponto central do planejamento experimental).

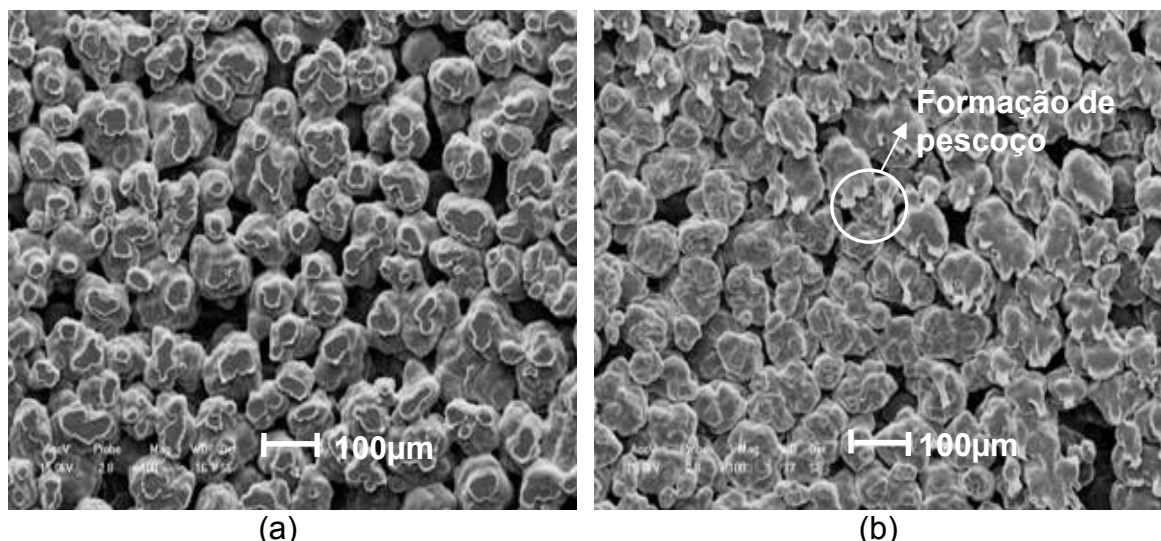


Figura 4.9 – MEV da superfície interna da membrana de PEUAPM obtida com amostra 3041/200: (a) não compactada e (b) compactada (pressão de 6 kgf/cm²).

Observa-se, através da Figura 4.9, que de modo geral, a aplicação de uma pressão de compactação promoveu um maior aumento na área de contato entre os grãos. A Figura 4.9(b) evidencia que a estrutura da amostra compactada é heterogênea, pois percebe-se tanto formação de pescoço (canto esquerdo superior da Figura 4.9(b)) quanto zonas de sobreposição de grãos (canto direito inferior), bem como poros grandes e pequenos, indicando que a compressão, tal como aplicada, não levou a uma redução e uniformização na estrutura da membrana.

Observou-se através da análise de superfície de resposta, ilustrada nas Figuras 4.5 e 4.6 que, de modo geral, a temperatura exerceu maior influência na redução do fluxo do que o tempo de sinterização. Resolveu-se então, otimizar o processo aumentando e diminuindo em 30°C da temperatura utilizada no ponto central (180°C) e mantendo o mesmo tempo (130 minutos), na tentativa de não

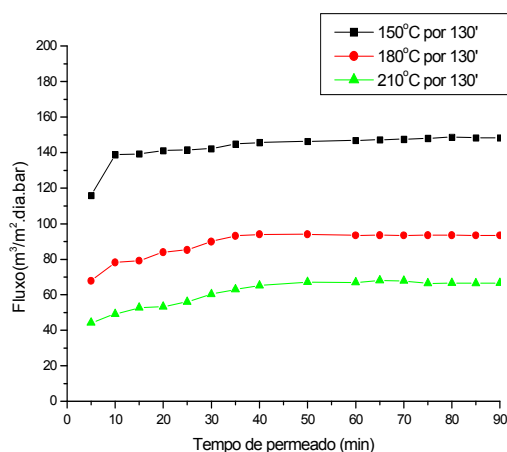
degradar o material e reduzir mais o tamanho de poros, como explicado na metodologia.

Foram realizados ensaios de medida de fluxo do permeado através destas membranas, cujos resultados estão apresentados na Tabela 4.8.

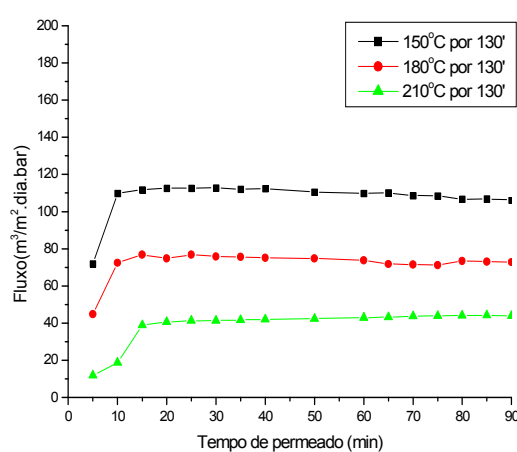
Tabela 4.8 – Efeito da compactação das membranas nas medidas de fluxo de água destilada através das membranas.

T (°C)	t (minutos)	Amostra 3041/200		Amostra resíduo/200	
		Fluxo (m ³ /m ² .dia.bar)		Fluxo (m ³ /m ² .dia.bar)	
		Não compactada	Compactada	Não compactada	Compactada
150	130	148,35 ± 2,05	112,76 ± 2,75	135,66 ± 3,98	118,44 ± 3,23
180		93,43 ± 1,99	69,76 ± 3,15	94,23 ± 1,21	84,79 ± 2,67
210		66,54 ± 1,36	44,16 ± 4,56	74,26 ± 2,15	62,38 ± 3,85

As Figuras 4.10 e 4.11 ilustram os resultados da Tabela 4.8 obtidos das membranas de PEUAPM não compactadas e compactadas.

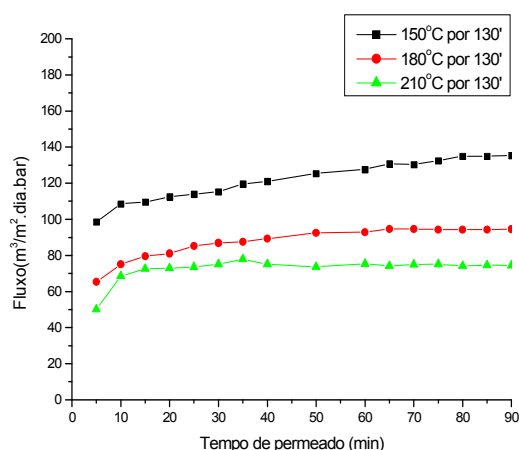


(a)

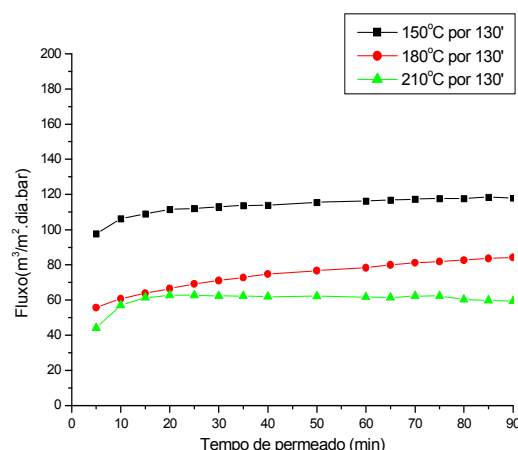


(b)

Figura 4.10 – Medidas de fluxo através das membranas de PEUAPM obtidas das amostras 3041/200: (a) não compactada e (b) compactada.



(c)



(d)

Figura 4.11 – Medidas de fluxo através das membranas de PEUAPM obtidas das amostras resíduo/200: (a) não compactada e (b) compactada.

Os resultados obtidos indicam que a compactação promoveu uma redução no fluxo em todas as membranas, o que era esperado. Na compactação de um material granular, a diminuição de volume de poros e de seus tamanhos ocorre por meio da redução do volume ocupado pelos poros intergranulares e de seu volume por meio do deslocamento e reordenação dos grânulos.

Baseado nestes resultados fez-se um ensaio sobre o rendimento destas membranas na purificação de uma água contaminada. Para tanto selecionou-se a membrana que apresentou menor fluxo (3041/200), sinterizada a 210°C por 130 minutos), e realizou-se teste em escala de laboratório, utilizando água bruta do açude de Boqueirão de Campina Grande-PB (Barragem Eptácio Pessoa). A Figura 4.12 e Tabela 4.9 ilustram a distribuição granulométrica da água bruta realizada no granulômetro por difração a laser de marca CILAS 1064L.

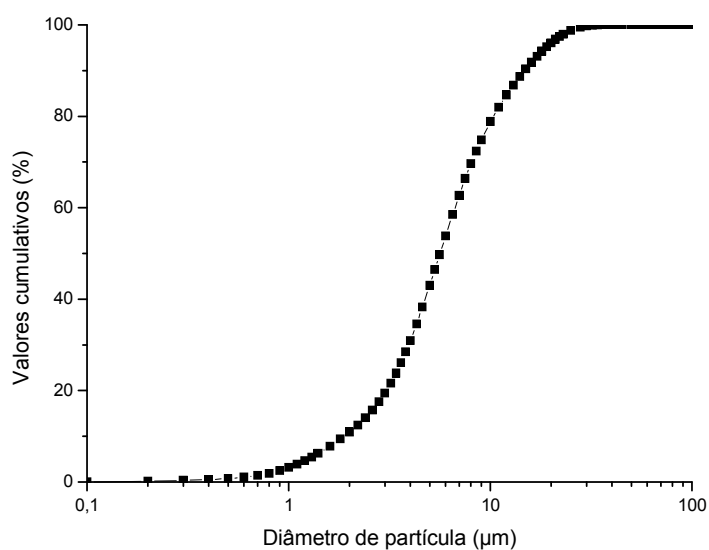


Figura 4.12- Distribuição granulométrica das partículas contidas na água bruta.

Tabela 4.9 Análise granulométrica das partículas em suspensão na água de Boqueirão, fornecida pelo granulômetro por difração a laser.

10% das partículas abaixo de	1,88 μm
50% das partículas abaixo de	5,63 μm
90% das partículas abaixo de	14,77 μm
Diâmetro médio das partículas	7,15 μm

A Figura 4.13 ilustra o comportamento do fluxo relativo (fluxo obtido com água bruta dividida pelo fluxo no estado constante obtido com água destilada) em relação ao tempo de passagem da água bruta pela membrana.

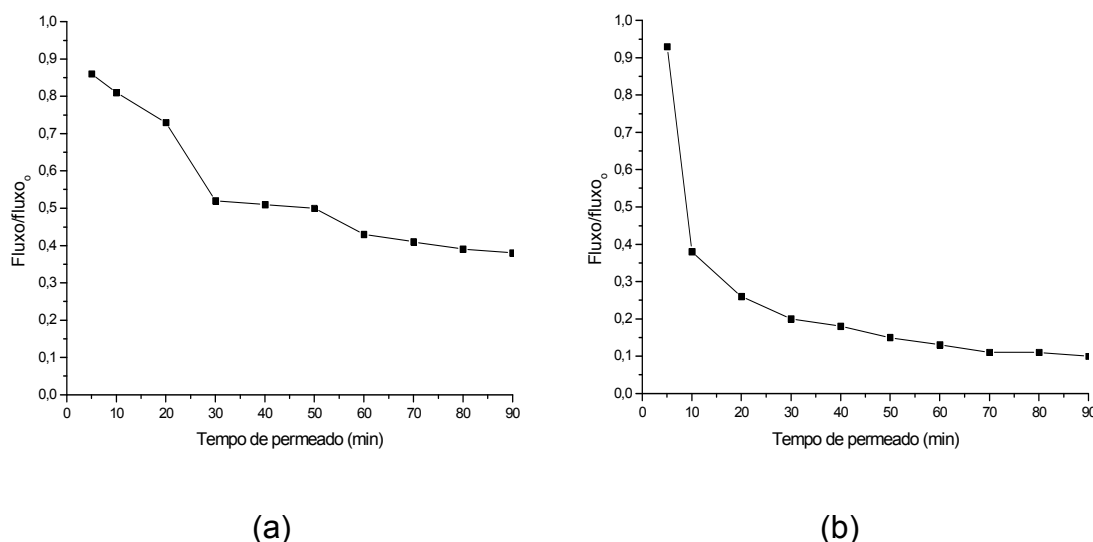


Figura 4.13 – Comportamento do fluxo em relação ao tempo de permeado através da membrana: (a) com amostra não compactada e (b) com amostra compactada.

Verificou-se que houve uma queda no fluxo do permeado com o tempo, estabilizando o fluxo permeado em aproximadamente 70 minutos para membrana obtida a partir da amostra compactada. Este comportamento foi atribuído ao aumento da concentração do soluto na interface membrana/solução, como também pelo fechamento dos poros da membrana por partículas em suspensão com tamanhos menores do que os poros e que bloqueiam a maioria dos poros, fazendo com que o fluxo caia rapidamente nos primeiros 10-20 minutos de ensaio. O comportamento apresentado para o fluxo de água bruta (com partículas sólidas em suspensão) da membrana não compactada foi um pouco distinto já que, neste caso, o fluxo do permeado estabilizou com valor em torno de 40% do fluxo inicial. Atribui-se este comportamento à maior heterogeneidade e, provavelmente, a um maior tamanho médio de poros que não são completamente bloqueados e que levariam a maiores oscilações no fluxo na medida em que fossem desbloqueados. Esta hipótese parece ser confirmada pela análise de rendimento da membrana. Os testes de rendimento foram realizados monitorando-se a turbidez do permeado em função do tempo. A Figura 4.14 ilustra o comportamento do rendimento em relação ao tempo de permeado, calculado de acordo com a equação 3.3.

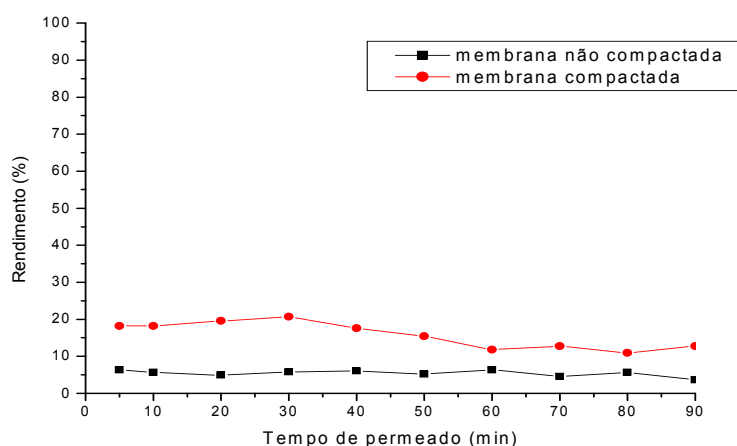
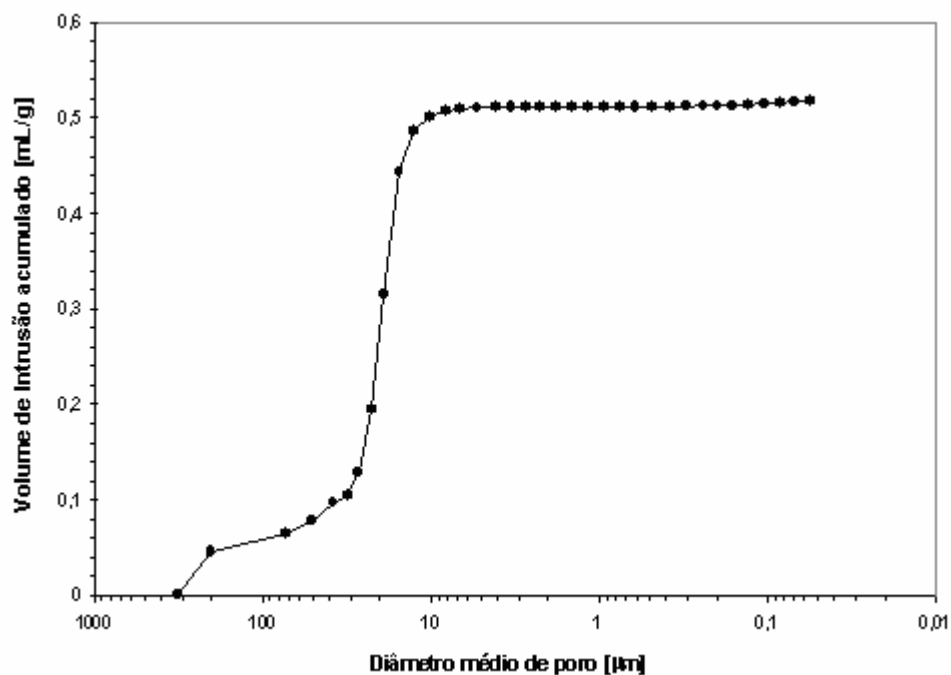
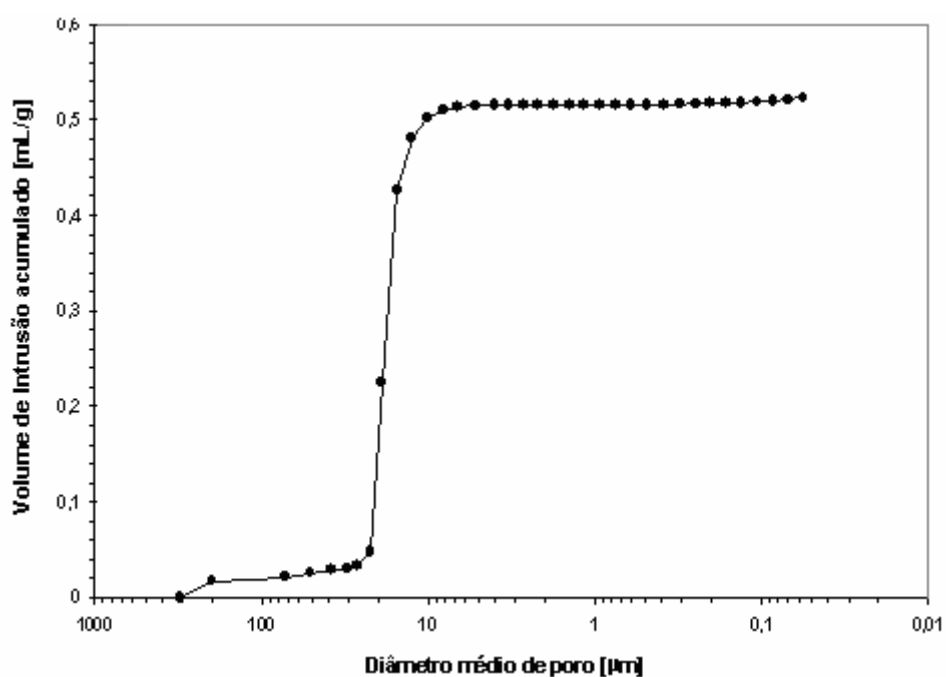


Figura 4.14 - Comportamento do rendimento em relação ao tempo de permeado através da membrana obtida com amostra 3041/200.

O comportamento ilustrado na Figura 4.14 indica que 15% das partículas em suspensão foram retidas pela membrana compactada contra 5% da membrana com amostra não compactada. A baixa seletividade apresentada por ambas as membranas pode ser atribuída ao tamanho dos poros, em média, serem bem maiores do que os tamanhos das partículas em suspensão na água bruta de Boqueirão. A análise da água bruta do açude de Boqueirão mostra que o diâmetro médio de partículas presentes naquela água é de 7,15 μm (Tabela 4.9), indicando que a maior parte das partículas passou através das membranas e que o entupimento ocorre no interior da membrana e não na superfície. O diâmetro médio dos poros e a porosidade das membranas obtidas com a amostra 3041/200 (sinterizada a 210° C por 130 minutos) foram determinados através de ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio e ilustrados na Figura 4.15.



(a)



(b)

Figura 4.15 - Diâmetro médio de poros em função do volume de intrusão acumulado na membrana obtida da amostra: (a) não compactada, (b) compactada.

Verifica-se que ambas as membranas têm características monomodais, sendo que a curva na Figura 4.15(b) é mais íngreme do que a Figura 4.15(a) significando uma distribuição mais estreita de tamanho de poros para a amostra

compactada. A Tabela 4.10 ilustra os resultados do diâmetro médio e a porosidade das membranas analisadas.

Tabela 4.10 – Diâmetro médio dos poros e porosidade das membranas avaliadas, fornecidos pelo porosímetro de mercúrio.

Membrana de PEUAPM (sinterizada a 210° C por 130 minutos)	Diâmetro médio de poros (µm)	Porosidade (%)
amostra não compactada	15,48	32,27
amostra compactada	15,48	28,85

Os resultados evidenciam que a compactação da amostra não promoveu redução do diâmetro médio dos poros, mas sim uma redução na porosidade. Estudos realizados por Islabão (2005) indicaram que as partículas de PEUAPM ao serem aquecidas apresentaram grande dificuldade de fundir, mesmo quando as partículas tinham fundido, estas não escoaram, permanecendo no mesmo local inicial, devido à elevada massa molar e, conseqüentemente, alta viscosidade do fundido. Ficou evidente a dificuldade de escoamento deste polímero. As observações feitas por Islabão se confirmam neste trabalho, pois se verificou que aumentos na temperatura de sinterização, associada à compactação das membranas promoveu uma redução na porosidade da membrana, sem que ocorresse uma minimização do tamanho de poros. Estes resultados comprovam ainda que o diâmetro dos poros das membranas é duas vezes superior ao diâmetro das partículas em suspensão na água de Boqueirão, o que resultou em baixa seletividade. Pode-se afirmar, que a redução na porosidade resultou em um maior entupimento dos poros pela resistência à permeação da água.

4.4 Modificações na superfície interna das membranas

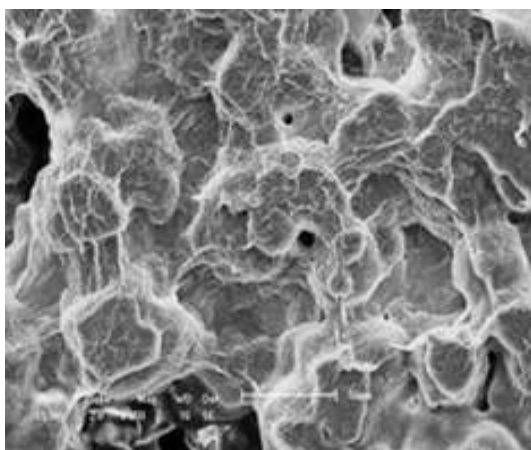
Tendo em vista que a compactação das membranas após a sinterização não foi suficiente para reduzir o seu diâmetro médio de poros e que o rendimento destas membranas na remoção de partículas em suspensão presentes em água bruta não foi adequado, resolveu-se investigar outras técnicas capazes de

promover a redução do diâmetro médio dos poros e aumentar o rendimento destas membranas.

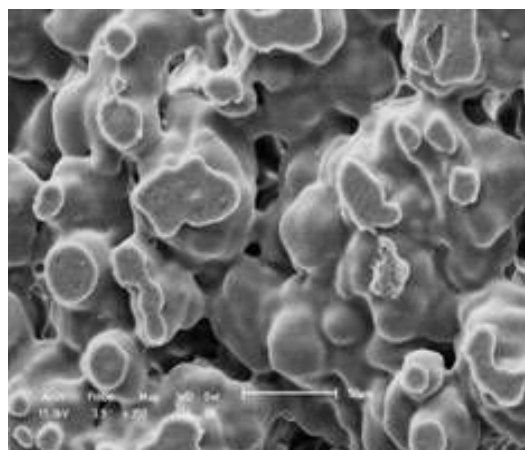
Foram utilizadas duas técnicas de modificação superficial: a) deposição de filme sobre a superfície interna da membrana; b) tratamento por plasma. Os resultados serão discutidos a seguir.

4.4.1 Deposição de filmes sobre superfície de membrana polimérica

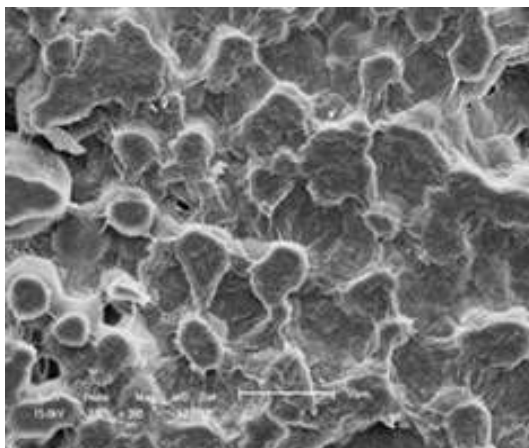
Com a intenção de reduzir o tamanho dos poros foi realizado um recobrimento na superfície interna das membranas obtidas com amostras (tal como recebidas) 3040, 6540, 3041, resíduo, bem como das amostras 3041 e resíduo passantes em peneira de malha 200. Todas as membranas foram sinterizadas na temperatura de 180°C por 130 minutos (temperatura e tempo de sinterização utilizado no ponto central do planejamento experimental) e foram recobertas com uma camada de filme de PEAD, conforme descrito na Seção 3.2.6.1. A superfície interna das membranas com e sem deposição foram caracterizadas por MEV (aumento de 350x). Para este ensaio, selecionou-se uma amostra sem peneiramento e uma outra amostra passante em peneira de malha #200, para que fossem observadas as estruturas das membranas obtidas com amostras de granulometrias diferentes, após a deposição do filme de PEAD. As imagens estão ilustradas na Figura 4.16. Os resultados indicam que o filme de PEAD recobriu parcialmente os poros das membranas.



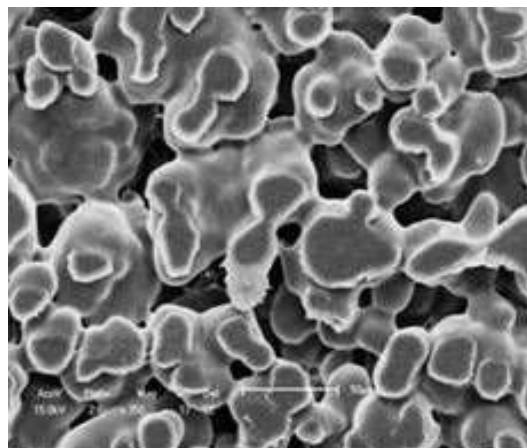
(a)



(b)



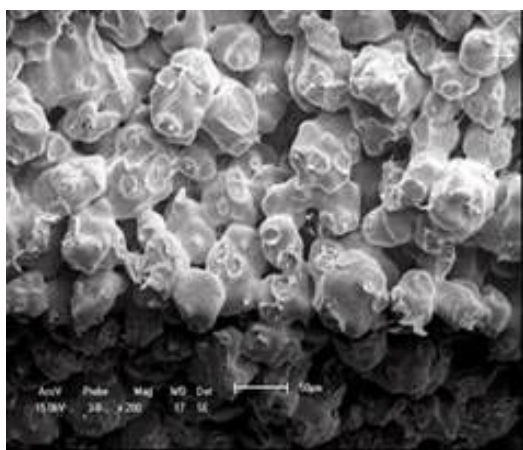
(c)



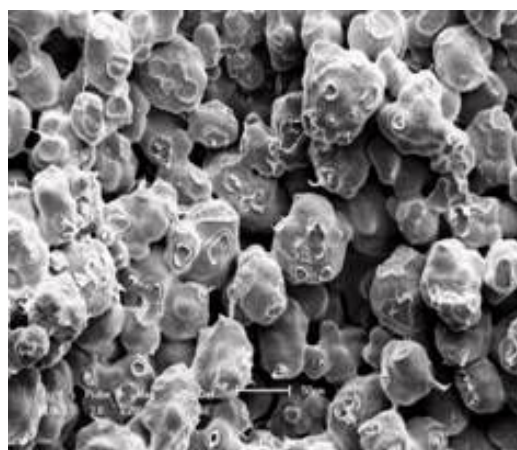
(d)

Figura 4.16 - Superfície interna da membrana obtida das amostras: (a) 3041 sem peneiramento e com deposição de filme de PEAD; (b) 3041 sem peneiramento e sem deposição interna da membrana; (c) amostra 3041/200 e com deposição de PEAD; (d) amostra 3041/200 e sem deposição de PEAD.

Houve um recobrimento parcial, porém extenso, dos poros na superfície interna da membrana comparada à membrana não recoberta. Visando determinar se houve penetração de PEAD também no interior da membrana, estas foram fraturadas criogenicamente e a região caracterizada por ensaios de MEV (aumento de 200x). As micrografias obtidas estão apresentadas na Figura 4.17.



(a)



(b)

Figura 4.17 – Análise da superfície fraturada da membrana, obtida da amostra 3041/200: (a) região transversal e (b) região interna.

A Figura 4.17 indica que a membrana tem estrutura porosa e que não houve penetração do filme de PEAD no interior da membrana.

O desempenho das membranas foi avaliado através de fluxo e de rendimento. O teste foi realizado em escala de laboratório, utilizando efluente sintético obtido a partir da água bruta do açude de Boqueirão de Campina Grande-PB (Barragem Eptácio Pessoa) e argila. O efluente sintético foi preparado adicionando-se 0,1mg de argila em 1000ml de água bruta. A Figura 4.18 e a Tabela 4.11 ilustram a distribuição granulométrica do efluente sintético, determinada em granulômetro por difração a laser de marca CILAS 1064L.

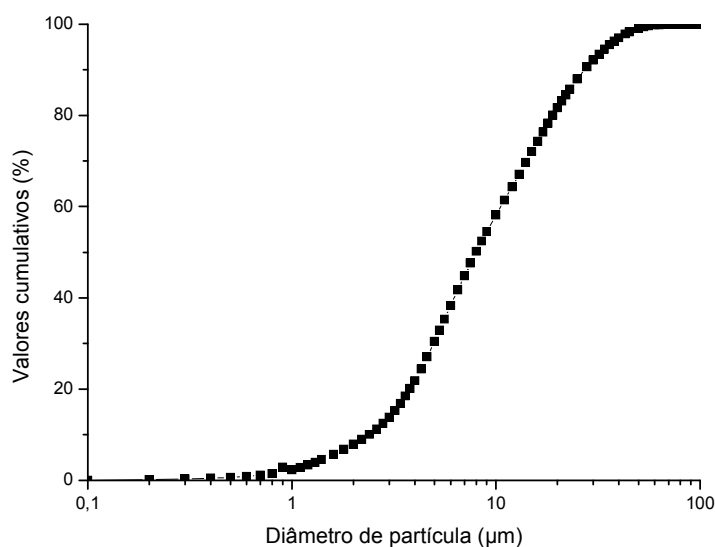


Figura 4.18 – Distribuição granulométrica das partículas contidas no efluente sintético.

Tabela 4.11 – Análise granulométrica das partículas em suspensão no efluente sintético.

10 % das partículas abaixo de	2,39 µm
50% das partículas abaixo de	7,97 µm
90% das partículas abaixo de	27,23µm
Diâmetro médio das partículas	11,92 µm

Foram realizados ensaios de medida de fluxo, utilizando água destilada, através de todas as membranas de PEUAPM recobertas com filme de PEAD, os resultados estão expressos na Tabela 4.12.

Tabela 4.12– Efeito do recobrimento das membranas na medida de fluxo de água destilada através das membranas de PEUAPM sinterizadas a 180°C por 130 minutos.

Membrana obtida com as seguintes amostras:	Fluxo ($\text{m}^3/\text{m}^2.\text{dia.bar}$)	
	Sem recobrimento	Com recobrimento
3040 (sem peneiramento)	$406,66 \pm 4,48$	$325,01 \pm 2,24$
6540 (sem peneiramento)	$377,78 \pm 3,11$	$284,12 \pm 2,81$
3041 (sem peneiramento)	$305,38 \pm 2,08$	$117,72 \pm 3,01$
Resíduo (sem peneiramento)	$325,27 \pm 4,85$	$123,87 \pm 2,46$
3041/200	$94,43 \pm 2,35$	$34,85 \pm 3,57$
Resíduo/200	$96,28 \pm 2,41$	$45,82 \pm 3,11$

Observa-se que, de modo geral, houve redução de fluxo para todas as membranas recobertas com filme de PEAD, o que era esperado, pois o recobrimento promoveu redução de tamanho dos poros, como verificado através de ensaios por MEV. Pode-se observar, também, que a redução de fluxo foi mais pronunciada para as membranas recobertas com filme de PEAD e obtidas com as amostras passantes em peneira de malha #200 (3041/200 e resíduo/200).

As Figuras 4.19 a 4.21 ilustram os resultados das medidas de fluxos do efluente sintético através das membranas recobertas com filme de PEAD.

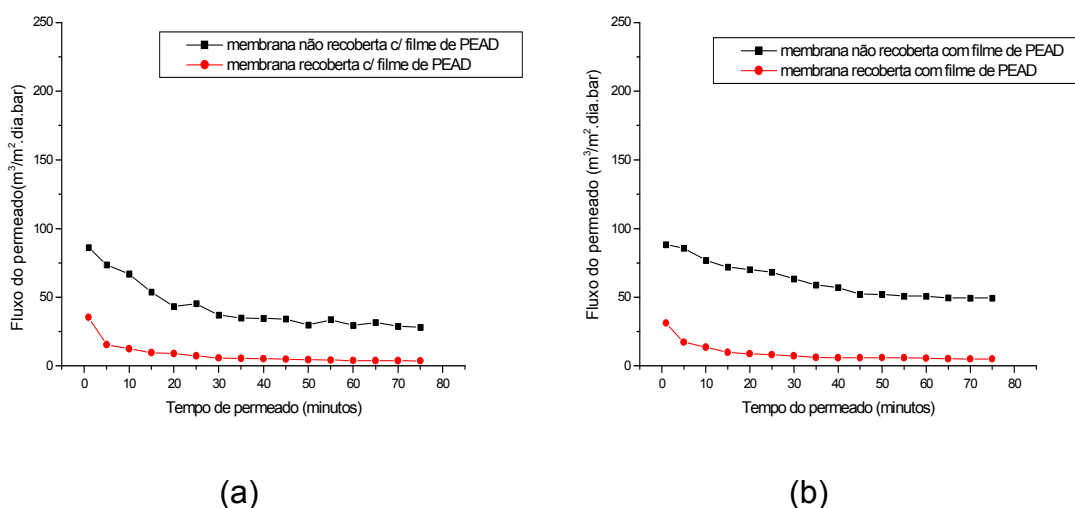
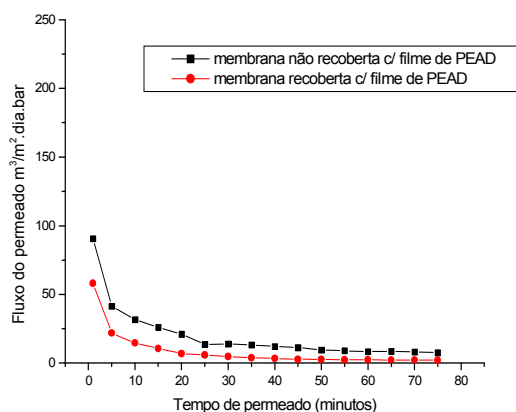
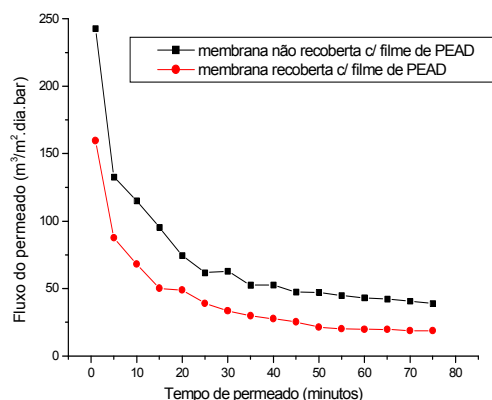


Figura 4.19 - Variação no fluxo do permeado do efluente sintético através das membranas sem e com recobrimento do filme de PEAD para as diferentes amostras: (a)3041/200; (b) 3041 sem peneiramento.

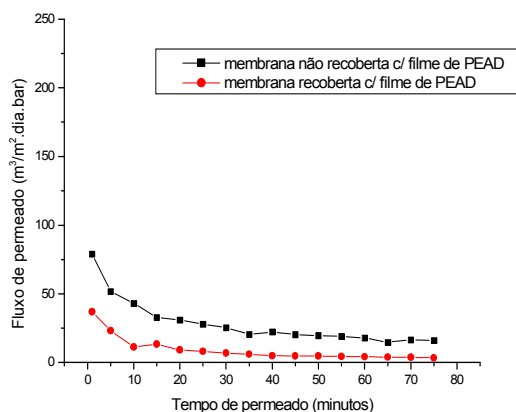


(c)

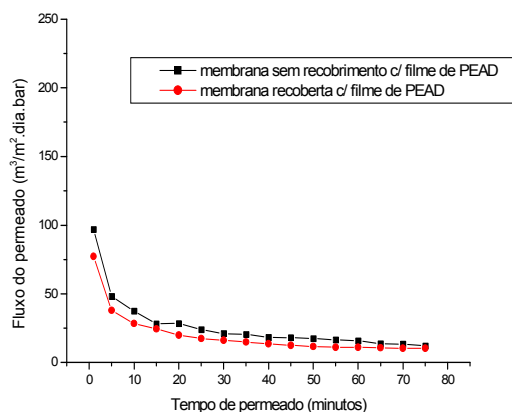


(d)

Figura 4.20 - Variação no fluxo do permeado do efluente sintético através das membranas sem e com recobrimento do filme de PEAD para as diferentes amostras: (c) 3040 sem peneiramento; (d) 6540 sem peneiramento.



(e)



(f)

Figura 4.21 - Variação no fluxo do permeado do efluente sintético através das membranas sem e com recobrimento do filme de PEAD para as diferentes amostras: (e) resíduo/200; (f) resíduo sem peneiramento.

Observa-se que, de modo geral, houve uma redução de fluxo para todas as membranas e que houve maior redução de fluxo permeado do efluente sintético para as membranas obtidas com amostras que apresentam menor granulometria (3041 e resíduo) passando em malha #200. A tendência decrescente do fluxo do permeado através das membranas com recobrimento está associada à redução do tamanho de poros superficial das membranas e ao

entupimento dos poros provocado pelo aumento da concentração de partículas na interface membrana/solução.

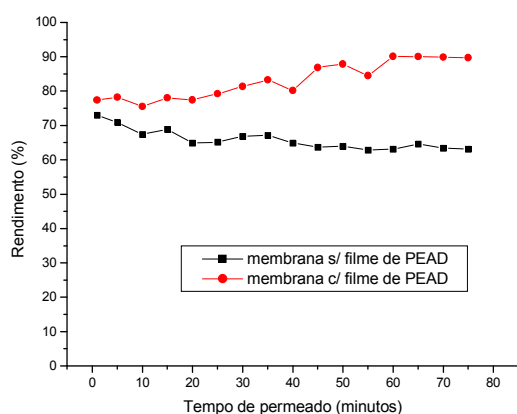
Testes de rendimento foram realizados, monitorando-se a turbidez do permeado. A Tabela 4.13 ilustra os valores da turbidez média após passagem através das membranas sem e com recobrimento.

Tabela 4.13 – Turbidez do efluente sintético após passagem através das membranas de PEUAPM.

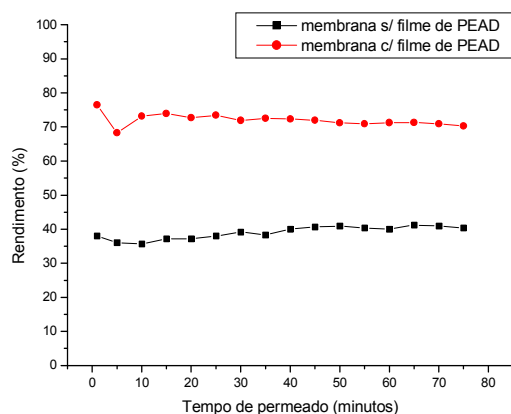
Membranas obtidas das seguintes amostras:	Turbidez (NTU)	
	Turbidez inicial: 34,7	
	Sem recobrimento	Com recobrimento
3041/200	11,9	5,9
3041	21,2	9,7
3040	24	19,8
6540	28,2	25,6
resíduo/200	17,5	8,7
resíduo	18,4	16,9

Como era de se esperar, verifica-se que o efeito do recobrimento com filme de PEAD é mais efetivo para as membranas com menores tamanhos de poros, no caso das membranas obtidas com amostras passantes em peneira de malha #200 (3041/200 e resíduo/200), ou seja, os poros menores são mais efetivamente diminuídos com o recobrimento, com a mesma espessura do filme depositado de PEAD, do que os grandes poros.

As Figuras 4.22 a 4.24 expressam os resultados do rendimento das membranas sem e com recobrimento.

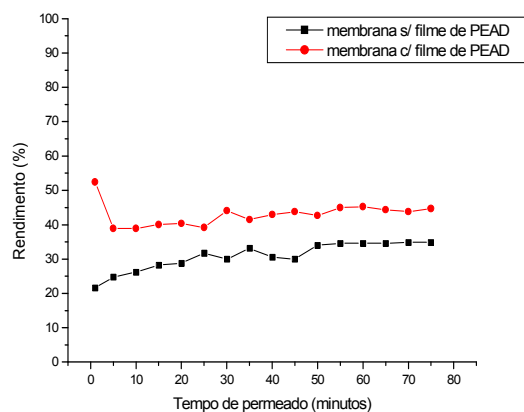


(a)

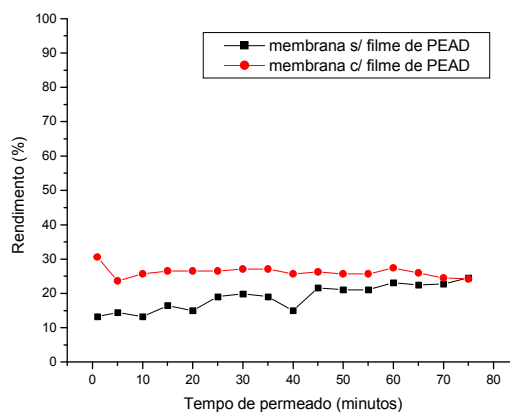


(b)

Figura 4.22 – Rendimento em porcentagem das membranas: (a) 3041/200, (b) 3041 sem peneiramento, no processo de separação de partículas presentes em efluentes.



(c)



(d)

Figura 4.23 – Rendimento em porcentagem das membranas: (c) 3040 sem peneiramento, (d) 6540 sem peneiramento, no processo de separação de partículas presentes em efluentes.

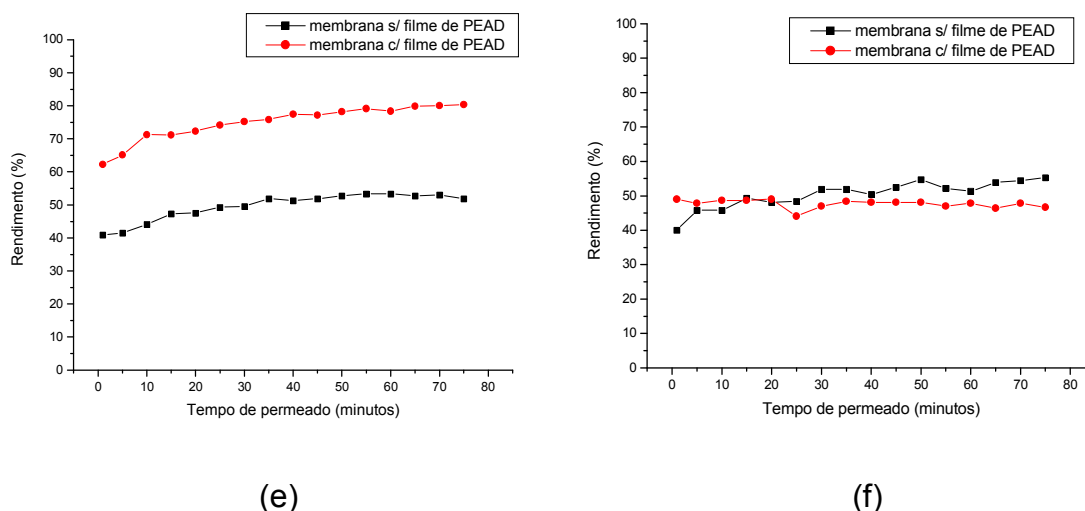
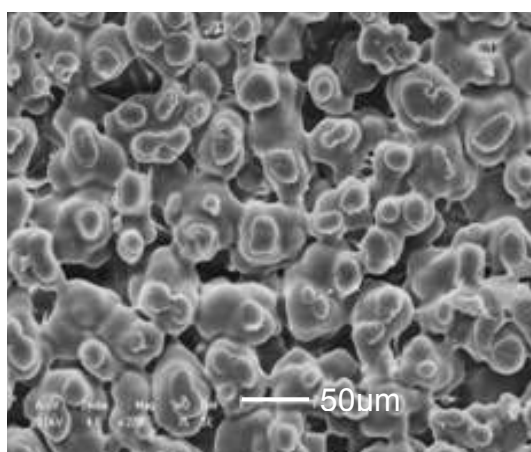


Figura 4.24 – Rendimento em porcentagem das membranas: (e) resíduo/200, (f) resíduo sem peneiramento; no processo de separação de partículas presentes em efluentes.

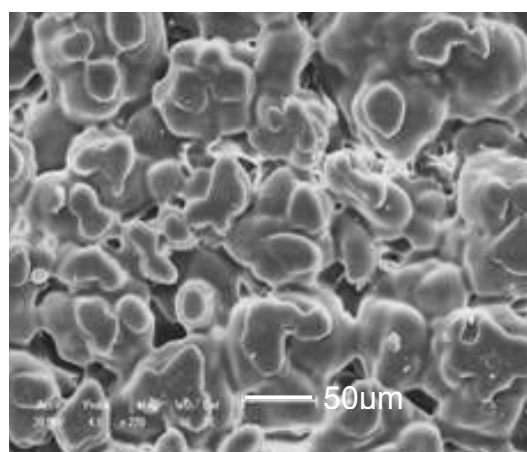
Os resultados indicam que todas as membranas sem recobrimento do filme de PEAD apresentaram maiores fluxos permeados iniciais, como ilustrados nas Figuras 4.19 a 4.21. Os fluxos através das membranas recobertas com filme de PEAD foram bem menores para todas as membranas analisadas e mostraram maior eficiência na retenção das partículas em suspensão, como ilustrada na Tabela 4.12 e nas Figuras 4.22 a 4.24. As membranas preparadas com amostras passantes em peneira de malha 200 (3041/200 e resíduo/200) mostraram 80 a 90% de eficiência na remoção de partículas, indicativo de que membranas com menor tamanho de poros apresentam um recobrimento mais efetivo. Para as demais amostras (3041, 3040, 6540 e resíduo) o recobrimento não foi tão expressivo, isto se deve ao fato de que estas membranas apresentam maiores tamanhos de partículas e, conseqüentemente, maiores poros, resultando em um recobrimento menos efetivo na redução dos grandes poros, ou seja, a camada depositada não foi suficientemente espessa para cobrir os grandes poros, como verificado na Figura 4.16(a), onde se observa tamanho de poros elevados, mesmo após o recobrimento.

4.4.2 Tratamento por plasma

Uma outra técnica que pode promover a redução do tamanho de poros é a modificação superficial por plasma. Embora alguns detalhes mecanísticos ainda permaneçam pouco claros e se encontrem dificuldades na caracterização, o tratamento de polímeros por plasma está em ampla expansão (Vidaurre, 2001). Neste trabalho utilizou-se a microscopia eletrônica de varredura como ferramenta para monitorar o efeito de um tratamento por plasma de metano na superfície interna de membranas de PEUAPM obtidas com amostras que apresentam granulometrias diferentes, tais como 3040, 6540, 3041, resíduo (todas estas amostras sem peneiramento), 3041/200 e resíduo/200. As micrografias (aumento 270x) de membranas selecionadas, antes e após o tratamento por plasma, estão ilustradas na Figura 4.25.



(a)



(b)

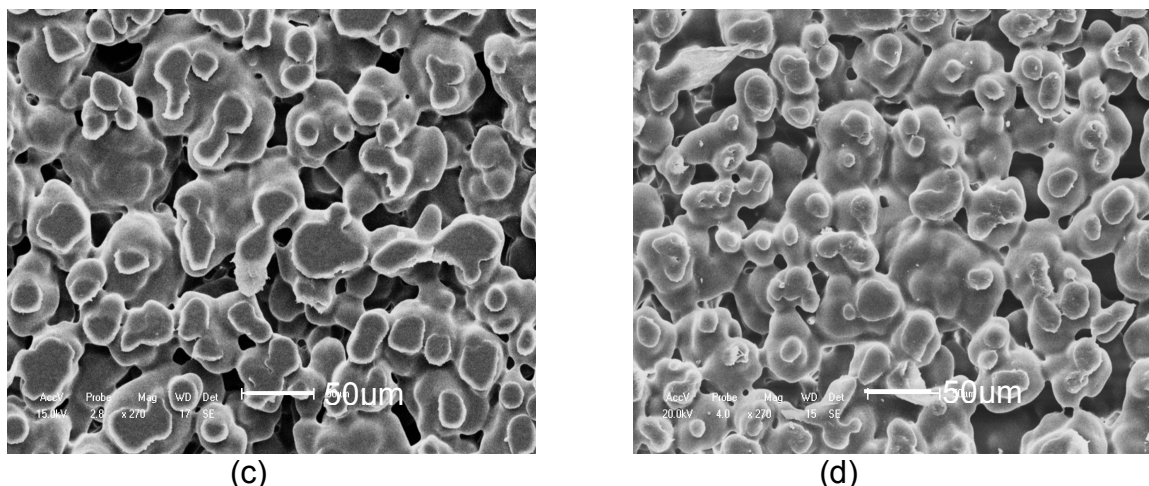


Figura 4.25 – Superfície interna das membranas obtidas com amostras: (a) 3041 sem tratamento por plasma; (b) 3041 com tratamento por plasma; (c) 3041/200 sem tratamento por plasma; (d) 3041/200 com tratamento por plasma.

Observa-se que o tratamento por plasma promoveu modificação nas superfícies das membranas estudadas. De acordo com Pires (2003), as espécies iônicas encontradas no plasma de metano são: CH_3^+ , CH_4^+ , CH_5^+ , C_2H^+ . Segundo Cardoso (2003), após o bombardeamento os átomos migram na superfície até encontrar outro átomo e se combinam, formando a nucleação e “ilhas de átomos”. Os núcleos crescem até ocorrer o encontro das “ilhas de átomos” e, conseqüentemente, a formação de um filme. Verificou-se através das micrografias que as superfícies das membranas de PEUAPM apresentaram estrutura semelhante à descrita por Cardoso (2003), confirmando que houve formação de um filme na superfície das membranas, reduzindo desta maneira, o tamanho dos poros. Visando determinar a extensão de penetração do plasma de metano no interior da membrana, a superfície de amostras fraturadas a frio (fratura criogênica) foram caracterizadas por MEV (aumento de 200x). Os resultados obtidos são apresentados na Figura 4.26.

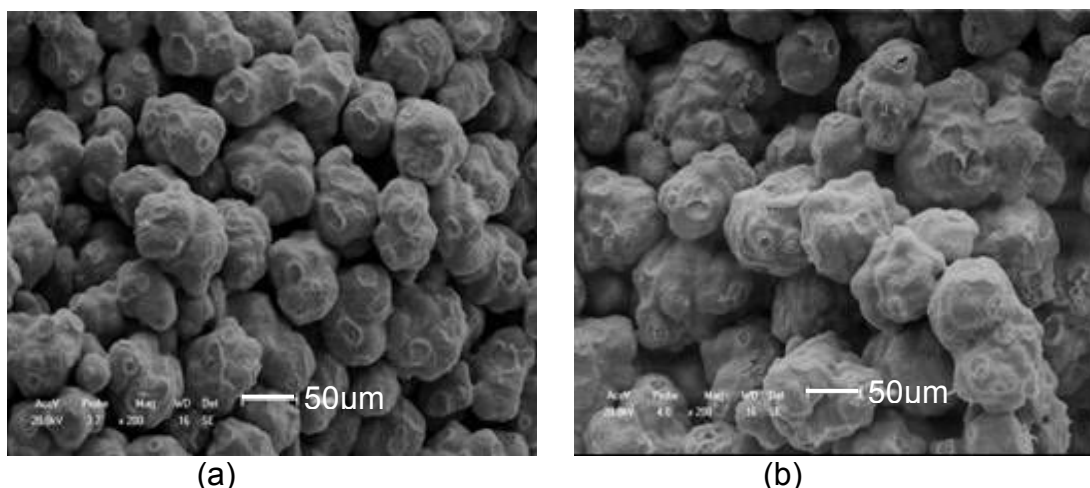


Figura 4.26 – Análise da região interna da membrana, obtida da amostra 3041/200: (a) sem modificação por plasma e (b) com modificação por plasma.

A Figura 4.26 evidencia que a região interna da membrana de PEUAPM não foi afetada pelo plasma de metano, comprovando que o plasma modifica apenas a superfície das membranas estudadas.

Foram realizados ensaios de medida de fluxo, utilizando água destilada, através de todas as membranas de PEUAPM modificadas por plasma, os resultados estão expressos na Tabela 4.14.

Tabela 4.14 – Efeito da modificação por plasma de metano na medida de fluxo de água destilada através das membranas de PEUAPM sinterizadas a 180°C por 130 minutos.

Membrana obtida com as seguintes amostras:	Fluxo (m ³ /m ² .dia.bar)	
	Não modificada por plasma	Modificada por plasma
3040 (sem peneiramento)	406,66 ± 4,48	378,16 ± 3,52
6540 (sem peneiramento)	377,78 ± 3,11	284,12 ± 3,47
3041 (sem peneiramento)	305,38 ± 2,08	251,72 ± 2,32
Resíduo (sem peneiramento)	325,27 ± 4,85	279,08 ± 3,04
3041/200	94,43 ± 2,35	91,47 ± 2,84
Resíduo/200	96,28 ± 2,41	94,82 ± 3,72

Observa-se que, de modo geral, houve redução de fluxo para todas as membranas modificadas por plasma, indicativo de que a modificação por plasma promoveu redução do tamanho de poros.

Os efeitos da modificação por plasma no fluxo do efluente sintético através das membranas de PEUAPM estão apresentados nas Figuras 4.27 a 4.29.

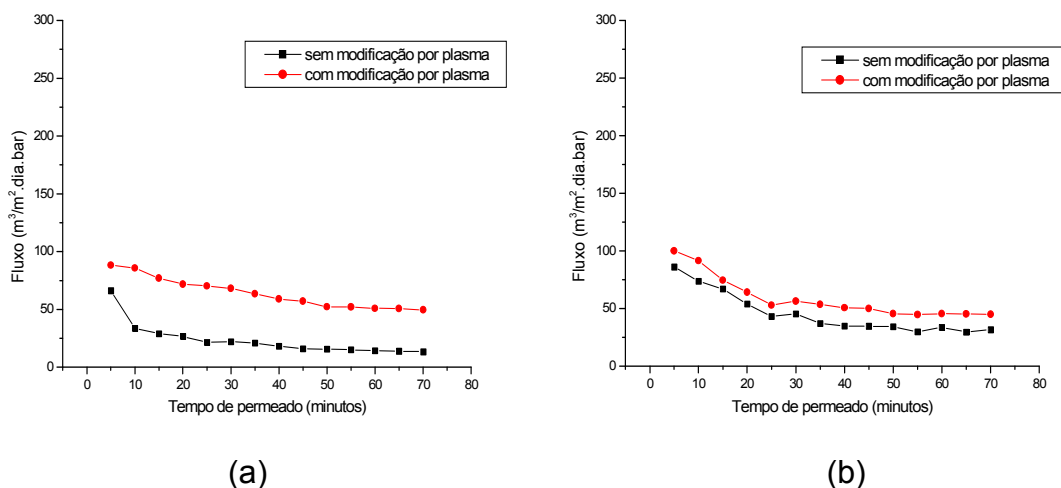


Figura 4.27 – Variação no fluxo do permeado do efluente sintético através das membranas sem e com modificação por plasma de metano para as diferentes amostras: (a) 3041/200; (b) 3041 sem peneiramento.

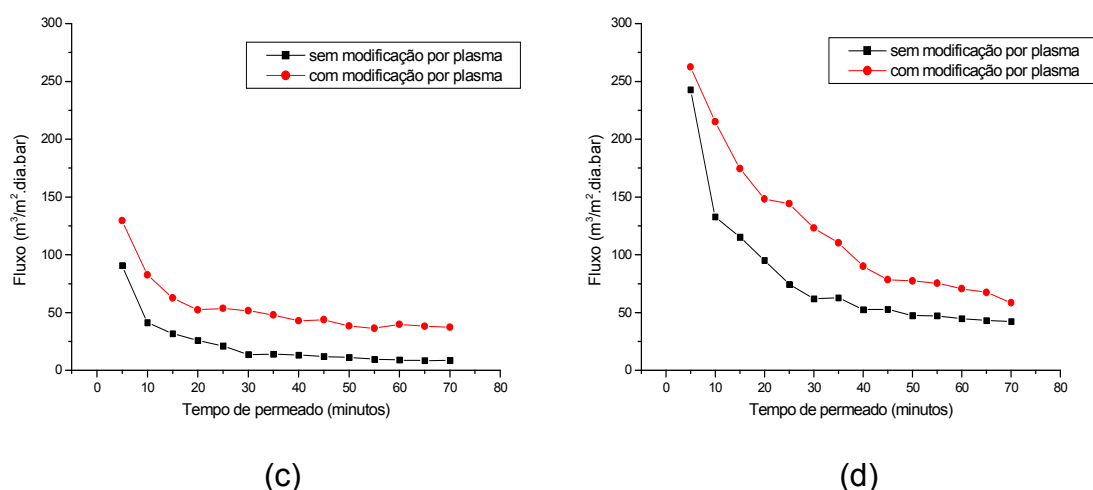


Figura 4.28 – Variação no fluxo do permeado do efluente sintético através das membranas sem e com modificação por plasma de metano para as diferentes amostras: (c) 3040; (d) 6540.

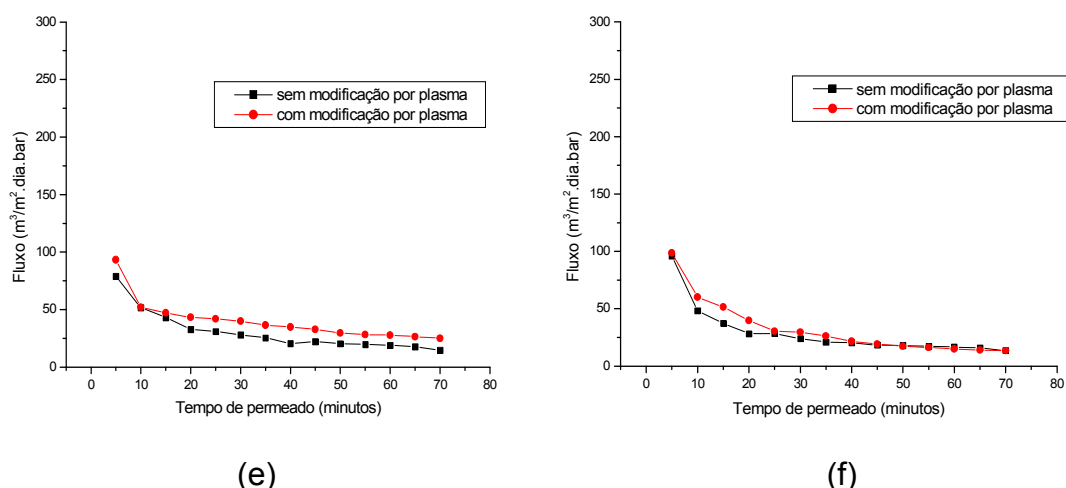


Figura 4.29 – Variação no fluxo do permeado do efluente sintético através das membranas sem e com modificação por plasma de metano para as diferentes amostras: (e) resíduo /200; (f) resíduo sem peneiramento.

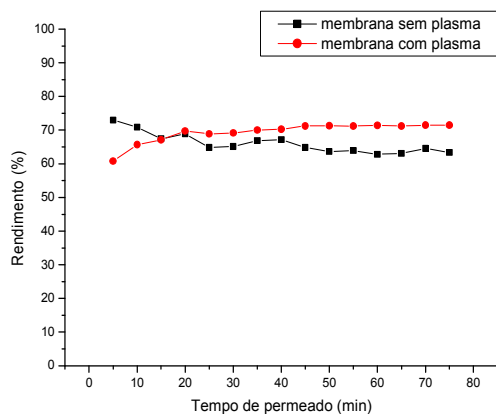
Observa-se, através das Figuras 4.27 a 4.29, que o tratamento promoveu uma diminuição da polarização de concentração, observada através do fluxo.

O rendimento das membranas antes e após a modificação por plasma foi avaliado em função da turbidez do permeado. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.15 que reporta os valores da turbidez média após passagem através das membranas sem e com modificação por plasma.

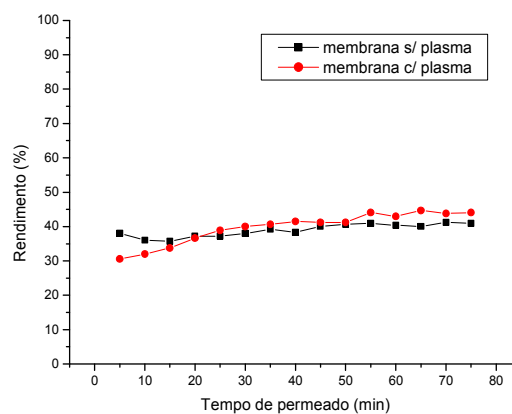
Tabela 4.15 - Turbidez do efluente sintético após passagem através das membranas de PEUAPM modificadas por plasma.

Membranas obtidas das seguintes amostras:	Turbidez (NTU) Turbidez inicial: 34,7	
	Superfície não modificação por plasma	Superfície modificada por plasma
3041/200	11,8	10,6
3041	21,2	20,9
3040	24,1	19,1
6540	28,3	22
resíduo/200	17,6	17
resíduo	18,44	17,7

Verifica-se que houve pequena redução na turbidez para as membranas modificadas por plasma. O rendimento destas membranas esta expresso nas Figuras 4.30 a 4.32.

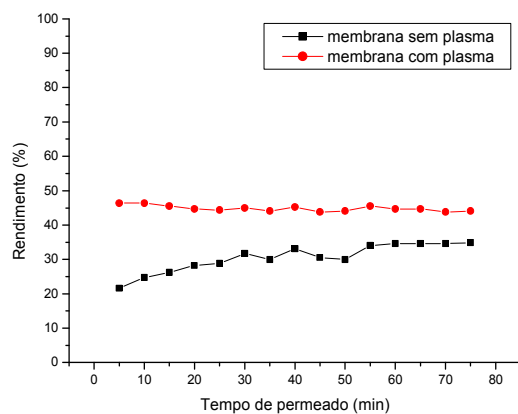


(a)

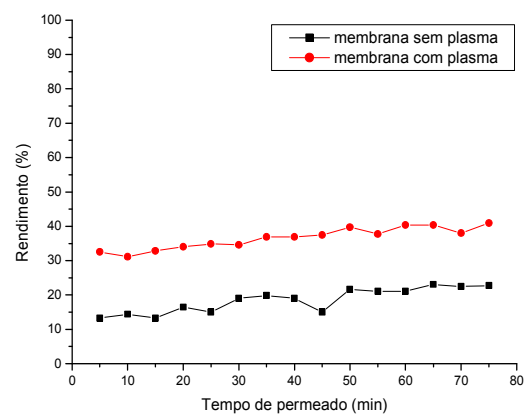


(b)

Figura 4.30 – Rendimento em porcentagem das membranas modificadas e não modificadas por plasma: (a) 3041/200, (b) 3041 sem peneiramento, no processo de separação de partículas presentes em efluentes.



(c)



(d)

Figura 4.31 – Rendimento em porcentagem das membranas modificadas e não modificadas por plasma: (c) 3040 sem peneiramento, (d) 6540 sem peneiramento, no processo de separação de partículas presentes em efluentes.

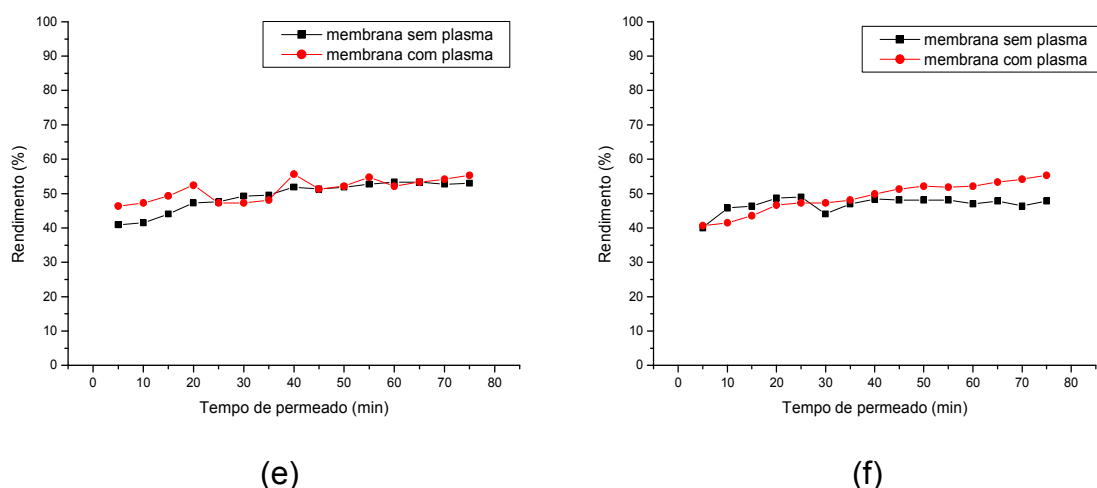


Figura 4.32 – Rendimento em porcentagem das membranas modificadas e não modificadas por plasma: (e) resíduo/200, (f) resíduo sem peneiramento, no processo de separação de partículas presentes em efluentes.

Os dados apresentados na Tabela 4.15 e ilustrados nas Figuras 4.30 a 4.32, evidenciam que, de modo geral, a redução da turbidez verificada nas membranas modificadas por plasma não foi muito acentuada. Acredita-se que a modificação da superfície por plasma ou foi parcial ou não recobriu o suficiente, e que a modificação com o filme de PEAD foi mais eficaz.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

O presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento e caracterização de membranas tubulares de polietileno de ultra alto peso molecular pelo processo de sinterização. O desempenho destas membranas na separação de partículas presentes em efluentes aquosos foi avaliado. Os resultados obtidos indicam que:

- I. A classificação granulométrica das amostras de PEUAPM resultou em membranas com menor tamanho de poros. A moagem criogênica não foi suficiente para reduzir o tamanho do grão do PEUAPM;
- II. Estudo realizado sobre o efeito do tempo e temperatura de sinterização no desempenho das membranas obtidas com amostras passantes em peneira de malha 200, evidenciou que quanto maiores os tempos e temperaturas de sinterização, menores os fluxos do permeado através das membranas. Os efeitos da temperatura foram mais acentuados do que os do tempo de sinterização;
- III. A compactação após a sinterização levou à reduções no fluxo e na porosidade das membranas, enquanto o tamanho médio dos poros permaneceu inalterado;
- IV. Modificações de superfície por plasma de metano e por deposição de filme de PEAD levaram à reduções no tamanho de poros na superfície das membranas. O tratamento por plasma minimizou o fenômeno de “fouling”, enquanto que maior eficiência na remoção de partículas sólidas em suspensão na água foi obtida com membranas recobertas com filme de PEAD;
- V. As membranas obtidas com amostras que apresentam menor massa molar e recobertas com filme de PEAD se mostraram eficientes na remoção de partículas

em suspensão na água, especialmente para amostras passantes em peneira de malha #200 que reteve 80 a 90% das partículas em suspensão;

De um modo geral, o estudo realizado nos permite confirmar que o processo de sinterização mostrou-se viável para a confecção de membranas de PEUPM. A capacidade das membranas de PEUAPM em remover partículas sólidas presentes em água foi comprovada, indicando que o uso deste material pode ser tornar mais uma ferramenta promissora para tratamento de efluentes.

CAPÍTULO VI

SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

- Preparar membranas híbridas utilizando polietileno de alta densidade (PEAD) e polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM);
- Tentar outros tipos de moagem para reduzir o tamanho dos grãos;
- Utilizar outros polímeros para deposição na superfície da membrana;
- Avaliar o efeito da combinação da deposição do filme de PEAD e plasma na redução de tamanho de poros;
- Utilizar outros tipos de plasma para modificar a superfície e reduzir o tamanho de poros.

CAPÍTULO VII

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abreu, E. T., Tavares, C. R. G., Gimenes, M. L., “Tratamento de efluentes da indústria de gelatina em bioreator com membrana”. Resumo da dissertação – Universidade Estadual de Maringá, 2003.

Baker, R. W., “Membrane Technology Applications, 2a Edição, John Wiley & Sons Ltda, 2004.

Barros Neto, I. S., Scarminio, R. E. Bruns – “Planejamento e Otimização de experimentos”, 2ª edição, Campinas SP, 1995.

Bhave, R. R. “Inorganic membranes – synthesis, characteristics and applications, Van Nostrand, Reinhold, New York, 1991.

Campos, J. C., “Processos Combinados Aplicados ao Tratamento de Água de Produção de Petróleo”. Tese de doutorado, UFRJ, 2000.

Cardoso, R. P., “Estudo numérico e experimental do processo de deposição e difusão de níquel via plasma em amostras de ferro na configuração ânodo-cátodo confinado”. Tese de Doutorado, UFSC, 2003.

Carvalho L. H., T. S. Alves, “Influência da seleção granulométrica e da pressão de compactação no fluxo através de membranas de PEUAPM”, 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECIMAT, 2006.

Chapman, B., “Glow discharge processes: sputtering and plasma etching”. New York: J. Wiley & Sons, p. 406, 1980.

Cho, D. L.; Yasuda, H., “Influence of Geometric Factors of the Substrate on Hydrophilic Surface Modification of Polyurethane Sponges by Plasma Treatment”. Journal Vacuum Science Technology, vol 5, 2307-2316, 1986.

Ciardelli, G.; Corsi, L.; Marcucci, M., “Membrane separation for wastewater reuse in the textile industry”. Resources, Conservation and Recycling, v. 31, p. 189 - 197, 2000.

Coutinho, F.M. B; Mello, I.L.; Santa Maria, L. C. – *Polietileno: Principais tipos, propriedades e aplicações*. Polímeros, vol. 13, 2003.

Dias, L.L.; Mariano, W.A., Boschi, A.O., “Cerâmicas porosas obtidas pela combinação de matérias-primas com diferentes tamanhos de partículas”. Anais

do 39º Congresso Brasileiro de Cerâmica, p. 858-862, Águas de Lindóia-SP, 1995.

Domininghaus, H. "Plastics for engineers: materials, properties, applications", Minich, Vienna, NY, Barcelona: Hanser Publishers, 1993.

Fratila, A. L. E., Kennedy, M. D., Linton, J. D., "Influence of membrane morphology on the flux decline during dead-end ultrafiltration of refinery and petrochemical waste water", *Journal of Membrane Science*, v. 182, pp. 151-159, 2001.

German, R. M., "Powder metallurgy science". Metal powder Industries Federation, New Jersey, 2ª ed., 1994.

Gomes, U. U. "Tecnologia dos pós, fundamentos e aplicações". Editora UFRN, 160p., 1993.

Greene, G., Yao, G., Tannenbaum, R., "Deposition and wetting characteristics of polyelectrolyte multilayers on plasma modified porous polyethylene". *Langmuir* 20, 2739-2745, 2004.

Greene, G., Yao, G., Tannenbaum, R., "Wetting Characteristics of Plasma modified Porous Polyethylene". *Langmuir*, 19, 5869-5874, 2003.

Gross, R., Schäfer, T., Janitza, J., Trauter, J., "Nanofiltração de Efluentes de Tinturaria". *Química Têxtil*, p. 44 – 54, Setembro, 1999.

Gu, Y., Meng, G., "A model for ceramic membranes formation by dip-coating". *Journal of the European Ceramic society*, CHINA, 1998.

Habert, A. C., Borges C.P., E Nóbrega R., "Processos de Separação com Membranas.", Escola Piloto de Engenharia Química, COPPE/UFRJ- Programa de Engenharia Química, 1997.

Hamza, A.; Pham, V. A.; Matsuura, T.; Santerre, J. P., "Development of membranes with low surface energy to reduce the fouling in ultrafiltration applications". *Journal of Membrane Science*, v. 131, p. 217-227, 1997.

Hwang, K.J., Lin, T.T. – Effect of morphology of polymeric membrane on the performance of cross-flow microfiltration. *J. Membrane Science* 199, pp 41-52, 2002.

Islabão, G. I., "Blendas de polietileno de ultra alto peso molar (PEUAPM) com polietileno linear de média densidade (PELMD) para rotomoldagem. Dissertação de mestrado, UFRGS, 2005.

Jacangelo J. "UF with pretreatment for removing DBP precursors". *Journal AWWA* 87, 3±100, 1995.

Jie-Rong, C.; Xue-Yan, W. Tomiji, W., "Wettability of Poly(ethylene Terephthalate) Film Treated with Low-Temperature Plasma and Their Surface Analysis by ESCA". Journal of Applied Polymer Science, v. 72, p. 1327 – 1333, 1999.

Juliano, L. N., "Preparação, caracterização e utilização de membranas poliméricas no reuso de água da indústria têxtil", tese de doutorado, UFSC, 2004. <http://ww2.eng.ufsc.br/teses/d018.pdf>

Kahyet, M., Suk, D. E., Narbaitz, R. M., Sauterre, J. P., Matsuura, T., "Study on surface modification by surface – modifying macromolecules and its applications in membrane separation process". Journal applied polymer Science, 89, 2902-2916, 2002.

Kitao, S.; Ishizaki, M.; Asaeda, M. "Permeation mechanism of water through fine porous ceramic membrane for separation of organic solvent/water mixtures". Key Engineering materials 61, p 175-180, 1991.

Kostromim, S. V., Subov, Yu A., Shirina, N. G., Tomashpol, S., Yu, Y., "Structural investigation of the sintering of low polytetrafluoroethylene". Polymer Science USSR. V. 32-2, pp 388-394, 1990.

Kurtz, S. M., Hozack, W., Marcolong, M., Turner, J. Rimnac, C., Edidin, A. A., "Degradation of mechanical properties of UHMWPE acetabular liners following long term implantation", Journal of arthroplasty, v. 18, 7: 68-78, 2003.

Lonsdale, H.K., "The growth of membrane technology". Journal of Membrane Science, v10, p.p 81-106, 1982.

Maia, D. F. "Desenvolvimento de membranas cerâmicas para separação de óleo/água". Tese de doutorado, UFCG, 2006.

Mantuano, R. A. T., Gomes, A. S., "Efeito das condições de processo de moldagem e sinterização para o politetrafluoretileno (PTFE) e polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE)". Polímeros v1, p.p 15-22, 1994.

Mulder, M., "Basic principles of membrane technology", Klumer Academic Publishers, 1991.

Neves, C.F.C., Schavarzman, M. M.A.M., Jordão, E. "*Técnica para seleção de variáveis aplicada à separação de gases*". In Química Nova, v 25, nº 2, pp 327-329, 2002.

Othmer, K., " Olefin polymers". Enciclopedia of Chemical technology, v. 16, p. 385 – 452, 1980.

Perry, R. H., Green, D. W. "Perry's chemical engineers handbook". Mac Graw Hill 1999.

Petrus, J. C. C., "Preparação, Modificação e Caracterização de Membranas Assimétricas para Clarificação de Suco de Frutas". Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 1997.

Pires, R. P., "Estudo do Comportamento Elétrico de Dispositivos Semicondutores Fabricados com Filmes Finos de a-C:H e a-C:H:N Obtidos por RF-PECVD". Dissertação de Mestrado, UNICAMP, 2003.

Polialden Petroquímica S/A, Boletim Técnico 6. São Paulo, 1998.

Porter, M. C. "Synthetic membranes and their preparation". Handbook of Industrial membrane technology, p. 5, 1990.

Pradhan, S. K., Dwarakadasa, E. S., Reucroft, P. J., "Processing and characterization of coconut shell powder filled UHMWPE". Materials Science and Engineering, 367: 57-62, 2004.

Read, J. S. "Principles of ceramics processing, John Wiley & Sons Ins. U.S.A. 1995.

Ribeiro, R.M, Bergamasco, R., Gimenes, M. L., "Membranes synthesis study for color removal of a textile effluent". Desalination 145, p.p 61-63, 2002.

Roxo, G. S., "UTEC Applications". Innovation & Technology.Braskem-Polialden, 2006.

Rossana M. S. Thiré, Renata A. Simes, Pedro J. G. Araújo, Carlos a. Achete, Cristina T. Andrade, "Redução de hidrofobicidade de filmes biodegradáveis à base de amido por meio de polimerização por plasma". Polímeros v.14, n 1, 2004.

Rudin, I. I., "Handbook of plastics materials and technology" John Wiley & Sons, 1990.

Salles, J. L. C., Corrêa, L. O., Gonçalves, M. T. T., "Estudo analisa a unisabilidade do polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE)". In Plástico Industrial – ano III, nº 34, p.p 50-61, 2001.

Schneider, R. P., Tsutiya, M. T., "Membranas filtrantes para Tratamento de água, esgoto e água de reuso". In ABES Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2001.

Schulz, C. K., "Tratamento de efluentes oleosos utilizando processos de separação por membranas". Tese de doutorado, UFRJ, 2005.

Shi, L.J., "Solid state sintering of ceramics: pore microstructure models, densification equations and applications". Journal of Materials Science, v. 34, p 380-381, 1999.

Silva, F.L.H. “*Modelagem, simulação e controle de fermentação alcoólica contínua extrativa*”, tese de doutorado, UNICAMP, Campinas, 1998.

Souto, K. M. , Carvalho, L. H. E Lira, H. L., “Avaliação de Membranas de Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM) Sinterizado para Utilização em Recuperação de Efluentes de Petróleo”.In XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, Natal-RN, 2002.

Stengard, F. F., “Preparation of asymmetric microfiltration membranes and modification of their properties by chemical treatment”. Journal of Membrane Science, v. 36, p. 257- 275, 1988.

Strathmann, A. “Membrane Separation Processes: Current Relevance and Future Opportunities”, *AIChE Journal*, v. 47, n.5, pp. 1077-1087, 2001.

Strathmann, H. “Membrane and membrane separation process”. In: Ulmann’s Encyclopedia of Industrial Chemical. 5th ed., v. 8 p. 877-899, 1990.

Tomaszenska, M., “Preparation and Properties of Flat-Sheet Membranes from Poly(vinylidene fluoride) for Membrane Distillation”. Desalination, v. 104, p. 1 – 11, 1996.

Vial, D., Doussou, G., “The use of microfiltration membranes for seawater pre-treatment prior to reverse osmosis membranes”. In Desalination 153, p. 141-147, 2002.

Vidaurre, E.F.C., “Membranas poliméricas compostas para pervaporação preparadas por tecnologia de plasma”. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, Brasil 2001.

Vieira, A.C., “Fabricação de elementos vítreos porosos para o depósito de Polímeros visando a obtenção de membrana com superfícies ativas. tese de doutorado, USP, 2002.

Vilani, C., “Modificação superficial por plasma de radio frequência de membranas de poliuretano para pervaporação de misturas metanol/MTBE”. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2006.

Vilar, M. A., “Obtenção de TiO₂ pelo método pechini visando o desenvolvimento de membranas cerâmicas para tratamento de água”. Dissertação de Mestrado, UFCG, 2004.

Von Sperling, M., “Princípios do tratamento biológico de águas residuárias”. In. Poluição das águas. Belo Horizonte p.p.12-49, 1996.

Werkema, M.C.C; Aguiar, S. “*Planejamento e análise de experimentos: Como identificar as principais variáveis influentes em um processo*”. Belo Horizonte, v. 8, 1996.

Yasuda, H. "Glow discharge polymerization", *Journal of applied Polymer Science, macromolecular reviews*, v. 16, p. 199-293, 1981.

Zaidi, A., Simms, K., Kok, S., "The use of Micro/Ultrafiltration for the removal of oil and suspended solids from oilfield brines", *Water Science and Technology*, v. 25, pp. 163-176, 1992.

Zhu, C., Jacobs, O., Jaskulka, R., Wu, W., "performance of crosslinked and non-Effect of counterpart material and water lubrication on the sliding wear crosslinked ultra high molecular weight polyethylene". *Polymer testing*, v23, p.p. 655-673, 2004.